كيمياء الوقود الحفرى



الفحم



البترول



الغاز

المؤلف

O.P.GYPTA

ترجمة وتنقيح

مهندس استشارى

محمد أحمد السيد خليل

دار الكتب العلمية

للنشر والتوزيع

القاهرة

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbh-egypt.com
e-mail : sbh@link.net
Scientific Book House

كيمياء الوقود الحفرى

الفحم - البترول - الغاز

المؤلف

O.P. GYPTA

ترجمة وتنقيح

مهندس استشارى

محمد أحمد السيد خليل

الكتـــــاب : كيمياء الوقود الحفرى (الفحم-البترول-الغاز)
المؤلـــــف : م. محمد أحمد خليل
الناشـــــر : دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع – القاهرة
المـقـــاس : 24 X 17
عدد الصفحات : 438
الطبعـــــة : الأولى
رقـم الإيـداع : 2009/7690
ردمـــــك : 978 977 287 886 0

الاخراج الفنى وتصميم الغلاف : جمال خليفة
المـــونتـــاج الفنـــى : محمد حسنى

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
50 شارع الشيخ ريحان – عابدين – القاهرة
☎ 27948619- 27954229
فاكس: 27928980

بسم الله الرحمن الرحيم

المقــــــــــــدمة

كيمياء الوقود الحفرى (الفحم والبترول والغاز) هى من الموضوعات ذات الأهمية الكبيرة للمهندسين والدارسين فى مجالات الهندسة الكيميائية والميكانيكية والميتاليرجية.

وقد شمل الكتاب :

1. مقدمة والتى شملت تقسيمات الوقود – تعاريف ومصطلحات– الوحدات وتحويلها.
2. الباب الأول: والذى تم فيه تناول الوقود الصلب فى عدد 14 فصل.
3. الباب الثانى: حيث تم فيه تناول الوقود السائل فى الفصول من 15 إلى 25.
4. الباب الثالث: حيث تم فيه تناول الوقود الغازى فى الفصول من 26 إلى الفـصل 31.
5. تم إضافة ملحق عن الغاز الطبيعى.

وقد تم ترجمة هذا الكتاب وتنقيحه لإثراء المكتبة العربية بالإصدارات ذات الأهمية الكبيرة للتخصصات الهندسية فى مجال الدراسة والتصميم والتنفيذ.

والله الموفق

مهندس إستشارى

محمد أحمد السيد خليل

1ـ مقدمة: تقسيمات الوقود :

المادة التى تنتج حرارة تسمى وقود. الحرارة يمكن أن تنتج إما بالحرق أو بالانشطار أو الاندماج النووى. الحرارة الناتجة بالحرق يتم استخدامها إما مباشرة أو بتحويلها إلى طاقة ميكانيكية أو كهربية. الوقود هو المصدر الرئيسى للطاقة فى الصناعة. الوقود الذى ينتج الحرارة بالحرق يسمى وقود (Fuels) وذلك الذى يطلق حرارة بالانشطار أو الاندماج يسمى الوقود النووى (Nuclear – Fuels).

يقسم الوقود إلى أربعة أقسام رئيسية وهى الحفرى (Fossil)، المنتج الثانوى (By products)، الكيماوى (Chemical)، الوقود النووى (Nuclear fuels). من بين هذه فإن الأقسام الثلاثة الأولى تطلق حرارة بالحرق فى وجود الهواء أو الأكسجين. الوقود النووى يطلق الحرارة بالانشطار أو الاندماج النووى بتحويل الكتلة إلى طاقة. الوقود الحفرى (Fossil) هو ذلك الوقود المشتق من المخلفات الحفرية من الحيوان والنبات ويوجد فى القشرة الأرضية مثل الفحم والبترول والغاز الطبيعى.. الخ.

وقود المنتج الثانوى هو ذلك الناتج من عمليات صناعية وله طبيعة ثانوية. مثال لذلك، غاز فرن الكوك (Coke oven gas) وغاز الفرن العالى (Blast furnace) ، تلك هو وقود الإنتاج الثانوى فى عمليات صناعة الكوك وصناعة الحديد.

الوقود الكيماوى ذو طبيعة غريبة وهو لا يستخدم عادة فى الاستخدامات التجارية. أمثلة لذلك الهيدرازين (Hydrazine) الذى هو وقود الصواريخ، نترات الأمونيوم والفلور.. الخ. الوقود النووى الذى يطلق الحرارة بالانشطار هو اليورانيوم، البلوتونيوم.. الخ. وتلك التى تطلق حرارة بالاندماج هى الديتيريوم، التريتيوم (وكلاهما من نظائر الهيدروجين). فى كلا الحالتين تتحول المادة إلى طاقة.

طبقاً لحالة وجود الوقود فإنه يمكن تقسيمه إلى الصلب والسائل والغازى. الوقود فى كل من التقسيمات العامة يتم تقسيمه إلى الوقود الأولى والوقود الثانوى. الوقود الأولى هو ذلك الذى يوجد فى الطبيعة مثل الفحم، الخشب، البترول، الغاز الطبيعى.. الخ. الوقود الثانوى هو ذلك المشتق من الوقود الأولى مثل الجازولين، الكيروسين الذى يشتق من البترول وغاز فرن الكوك المشتق من الفحم ..الخ.

كذلك فإنه يمكن تقسيم الوقود الثانوى إلى الوقود المصنع والوقود المنتج الثانوى (By product fuels) الوقود المصنع هو ذلك الذى يتم إعداده لغرض محدد مثال لذلك الكوك (الذى يستخدم فى صناعة الحديد)، الجازولين (بنزين السيارات) الذى يستخدم

لمحركات الاحتراق الداخلى، غاز الإنتاج (producer gas) الذى يستخدم فى التسخين الصناعى.. الخ. وقود المنتج الثانوى هو المنتج الجانبى الذى لا يمكن تجنبه فى عملية صناعية منتظمة مثل لباب (تفل) قصب السكر (Bag asse)، القار، غاز التكرير..الخ. وقود الإنتاج الثانوى يساعد الصناعة فى ترشيد استخدام الوقود الأولى.

الجدول التالى يوضح بيان بتقسيمات الوقود الهام باستثناء الوقود النووى والكيماوى.

جدول تقسيم الوقود

التقسيم العام	وقود أولي	وقود ثانوى	
	طبيعي	مصنع	منتج جانبى
صلب	خشب فحم	شبيه بالكوك كوك فحم نباتي أو حيوانى (Charcoal) قوالب الوقود من الفحم Briquette الفحم المسحوق Pulverised	فحم نباتي أو حيوانى مخلفات الأخشاب تفل قصب السكر حبيبات الكوك مخلفات الحبوب
سائل	بترول	جازولين (بنزين السيارات) الكيروسين الكحول الوقود الغروى المازوت (Fuel Oil) النافتا (مزيج بترولى درجة غليانة بين 90- 150 ْم) زيت نباتي	القطران – القار (Tar) القطران (Pich) بنزين خام له خصائص مانعة للخبط (Benzol) مخلفات ماكينة لب الورق.
غازى	غاز طبيعى	غاز الإنتاج غاز الماء غاز الماء المكربن غاز الفحم غاز الزيت غاز طبيعي مطور البيوتين البروبين الأستيلين الهيدروجين الغاز الطبيعى المسال	غاز الفرن العالى غاز فرن الكوك غاز تكرير الزيت غاز مخلفات الصرف الصحى

2ـ تعاريف ومصطلحات:

1- درجة الفحم (Rank of coal): وهذا يبين درجة النضج للفحم - الفحم يتكون من مادة نباتية التى تحولت إلى الفحم خلال مراحل مختلفة من النضج للفحم وهى: الخشب الصخرى نصف المتفحم أو فحم المستنقعات (Peat) اللجنين (الخشب) (Lignine) بتيوميني (Bituminous) الفحم الصلب أو فحم الانثراتيت (Anthrcite) وهو أعلا رتب الفحم نقاوة. لذلك فإن فحم المستنقعات هو الفحم الأدنى من ناحية النضج ولذلك فإنه يكون عند أدنى درجة. بينما فحم الانثراتيت هو الفحم تام النضج ولذلك فيكون عند أعلا درجة - درجة الفحم تبين درجة النضج أو درجة التحول (Metamorphism).

التفحم (أو التحول) (Coalification or Metamorphism)

عملية تحول اللجنين إلى الأنثراتيت تسمى التفحم أو تحول الفحم.

كربنة الفحم (Carbonisation Of Coal)

تسخين الفحم فى معزل عن الهواء عند درجة حرارة عالية لإنتاج متبقى من الكوك، والقار والغاز تسمى كربنة الفحم.

تغويز الفحم (Gasification Of Coal)

تسخين الفحم مع كمية صغيرة غير كافية من الهواء زائد بخار الماء لإنتاج غاز غنى فى (CO) ، (H_2) يسمى تغويز الفحم. يتم ذلك لإنتاج الوقود الغازى من الوقود الصلب والسائل.

تكويك الفحم (Caking and Cocking of Coal):

عند كربنة مسحوق الفحم (أى تسخينة فى معزل عن الهواء) فإنه يكون كتلة متمددة بغير انتظام (Lumpy) فى بعض الحالات. مثل هذا الفحم يسمى الفحم المكوك والظاهرة تسمى تكويك الفحم. عندما يكون المتبقى شديد الصلابة وقوى يسمى كوك.

عند كربنة الفحم، فإن فحم الكيك (Caking coal) يتمدد أولاً ثم ينكمش قليلاً تاركاً متبقى ضخم، ضعيف ومسامى، وعند كربنة فحم الكوك (Coling coal) فإنه يتمدد أولاً ينكمش بدرجة أكبر (أكثر من فحم الكيك) لتكوين متبقى مدمج جيداً، أقل مسامية نسبياً وأقوى. الكيك (Caking) يقابل معدل تسخين أبطأ بينما لتكويك (Coking) يقابل معدل

تسخين أسرع. كل فحم التكويك هو أساساً فحم بلتو معين (أعلا درجة من أنواع الفحم) فحم الكيك القوى يسمى فحكم التكويك.

الفحم الغير مكوك :

هذا الفحم ، الذى لا ينصهر، مكونا كتلة غير منتظمة، ملتصقة / مدمجة هو الفحم الغير مكوك.

قاعدة التقرير لتحليل الفحم:

- الفحم الذى يتم إنتاجه من المنجم يسمى فحم المنجم. ولا يشمل أى معالجات مثل تصغير الحجم، التخلص من الرطوبة..الخ.
- الذى استقبل: عند استقبال الفحم بواسطة المستهلك من المنجم، فإن التحاليل والخواص الأخرى يتم توضيحها على أساس الاستقبال. أثناء نقل الفحم من المنجم إلى المستهلك يحدث الكثير من التغيرات الطبيعية والكيماوية أثناء النقل والمعالجات مثل خفض الحجم، الغسيل، التعرض للعوامل الجوية.. الخ. لذلك فإن تحليل الفحم عند طرف المستهلك يقرر على أساس الاستقبال.
- التجفيف الهوائى: الفحم الخام الذى تم استخراجه من المنجم يحدث له تجفيف بفعل الهواء والشمس أثناء التخزين، لذلك فإن محتواه من الرطوبة يختلف طبقاً للرطوبة ودرجة حرارة الهواء الجوى. فى الواقع، فإن البيانات على أساس الاستقبال وعلى أساس الجفاف قد تكون واحدة ذلك لأن الفحم يفقد رطوبته بسبب التعرض للهواء الجوى أثناء النقل والتخزين. ولكن للحصول على نتائج دقيقة ومقارنة فإنه يتم تعريض الفحم إلى جو صناعى وقياسى عند 40°م، 60% نسبة رطوبة للحصول على بيانات التجفيف الهوائى. حتى بعد التجفيف الهوائى فإن الفحم يحتوى بعض من الرطوبة.
- الفحم الجاف: عندما يتم إبعاد تأثير الرطوبة على أساس البيانات التحليلية عندئذ فإن تحليل الفحم يقرر أنه تام الجفاف.
- الجفاف والخلو من الرماد (Dry Ash free): تأثير الرماد والرطوبة فى الفحم يتم إبعاده بتقرير البيانات على أساس الجفاف والخلو من الرماد. هذه البيانات مقايسة لمقارنة الفحم النقى مع الفحم ذو المحتوى المنخفض من الرماد (<10%).
- الخلو من المواد المعدنية الجافة (Dry mineral matter free): بالنسبة للفحم ذو المحتوى العالى من الرماد (>10%)، فإن المحتوى من المواد المعدنية يكون حول

10% أكثر من المحتوى من الرماد. بينما بالنسبة للفحم ذو المحتوى المنخفض من الرماد، فإن المواد المعدنية يمكن اعتبارها أنها مساوية لمحتواه من الرماد. لـذلك فبالنسبة للفحم ذو المحتوى العالى من الرماد، فإنه يمكن عمل مقارنة الفحم النقى إذا كانت التحاليل تمت على أساس الجفاف والخلو من المواد المعدنية بدلاً من الجفاف والخلو من الرماد.

الخلو من المواد المعدنية: (Mineral matter free)

تأثير المواد المعدنية الموجودة فى الفحم يتم أبعاده بتقرير البيان على أساس الخلو من المادة المعدنية. وهذا يشمل الرطوبة فى الفحم.

التحليل التقريرى للفحم : (Proximate analysis of coal)

التحليل التقريبى يعنى إيجاد النسبة بالوزن للرطوبة، والمواد المتطايرة، والكربون المثبت، الرماد فى الفحم. هذا التحليل يعطى المقدار التقريبى للمكونات الرئيسية للفحم ويفيد فى إقرار استخدامه لغرض معين.

التحليل النهائى للفحم : (Ultimate analysis of coal)

التحليل النهائى للفحم يعنى تعيـين النـسبة بـالوزن الكربـون، الهيـدروجين، النيتروجين، والأكسجين، الكبريت للفحم النقى الخالى من الرطوبة ومن المكونات الغير عضوية. هذا التحليل يعطى المكونات الأولية للفحم ويفيد فى تصميم معـدات حـرق الفحم ولوازمها.

الاحتراق : (Combustion)

الاحتراق هو تفاعل كيميائى للوقود مع الأكسجين أو الهواء عند درجـة حـرارة مرتفعة لإنتاج حرارة (Exothermic reaction).

القيمة الحرارية أو القيمة السعرية : (Colorific value)

هى كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق وحدة كمية من الوقود حيث تسمى القيمـة الحرارية أو القيمة السعرية. وحدة القيمة الحرارية هى كيلو كـالورى/الكيلـو جـرام للوقود الصلب والوقود السائل، كيلو كالورى/ نيوتن×متر مكعب للوقود الغازى. نيوتن × متر مكعب تعنى حجم الغاز بالمتر المكعب عند درجة الحرارة والـضغط العـادى الذى هو صفر درجة مئوية، 760مليمتر زئبق، نظـراً لأن حجـم الغـازات يتغيـر بحساسية مع الضغط (قانون بويل) ومع درجة الحرارة (قانون شـارل) لـذلك فـإن

أحجامه تقدر عند مستوى الحرارة والضغط العادى بالنيوتن × المتر المكعب للحصول على قياسات عيارية.

القيمة الحرارية الإجمالية أو أعلا قيمة تسخين :.

Gross calorific value or Higher heating value

القيمة الحرارية الإجمالية تتضمن أن الاحتراق يحدث عند ضغط ثابت وليس عند حجم ثابت. فى التعيين المعملى، يتم حرق الوقود الصلب والوقود السائل عند حجم ثابت ويتم حرق الوقود الغازى عند ضغط ثابت. فى الأفران، يحدث الاحتراق عند ضغط ثابت. الفرق فى القيمتين المتقابلتين يكون صغيراً. بالنسبة للفحم، القيمة الحرارية عند ضغط ثابت تزيد عن القيمة الحرارية عند حجم ثابت بحوالى 5.5 كيلو كالورى على الكيلو جرام.

صافى القيمة الحرارية أو القيمة الحرارية المنخفضة:

Net calorific value or lower heating value:

صافى القيمة الحرارية أو القيمة الحرارية المنخفضة عند ثبات الحجم هى كمية الحرارة المنتجة عند حرق وحدة كمية من الوقود عند حجم ثابت فى الأكسجين المشبع ببخار الماء، المادة الأصلية، والمنتجات النهائية للحرق لكونها عند درجة حرارة قياسية (25°م) والماء المنتج من الوقود كونه فى حالة بخار. لذلك فإن صافى القيمة الحرارية أقل من القيمة الحرارية الإجمالية بكمية تقابل حرارة التكثيف لبخار الماء، والتى هى عند 25°م تكون 583.5 كيلو كالورى/ الكيلو جرام من الماء على أساس هيدروجين الماء يساوى 5.252 كيلو كالورى/ كيلو جرام أو 468.9 كيلو كالورى/نيوتن × متر مكعب للهيدروجين. فإن المعادلة الآتية تستخدم لحساب صافى القيمة الحرارية من إجمالى القيمة الحرارية لكل من الوقود الصلب والوقود السائل تقريباً.

$$C_N = C_G - 53H$$

حيث :

C_N و C_G = صافى وإجمالى القيمة الحرارية بالكيلو كالورى/ الكيلو جرام

H = نسبة الهيدروجين فى الفحم، بما فيه هيدروجين الرطوبة وهيدروجين ماء التميؤ للمواد المعدنية.

بالنسبة للوقود الغازى تكون المعادلة كالآتى :

$C_N = C_G - 4.7v$

حيث :

C_N و C_G = صافى وإجمالى القيمة الحرارية بالكيلو كالورى/ نيوتن فى المتر المكعب، على التوالى.

V = النسبة الحجميه (مقدار H_2) لكل الهيدروجين للوقود الغازى، بما فيه الهيدروجين المتحصل عليه من مكونات أخرى قابلة للاحتراق.

صافى القيمة الحرارية عند ضغط ثابت تعنى أن الحرق يحدث عند ضغط ثابت وليس عند حجم ثابت.

الغاز العادم (Flue gas):

الغاز العادم هو المنتجات الغازية لحرق الوقود.

الوقود الغازى: (Fuel gas)

كل الوقود الغازى الذى يحرق لتسخين الأفران. الوقود الغازى عند حرقه ينتج غازات عادمة.

الطاقة الحرارية والحرارة النوعية :

Thermal capacity (Heat capacity) and specific heat

الطاقة الحرارية لمادة معينة تعرف بأنها كمية الحرارة (كيلو كالورى) اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الوزن (كجرام) للمادة 1 °م (من 15 °م إلى 16 °م كمثال).

الحرارة النوعية لمادة معينة هى نسبة الطاقة الحرارية لتلك المادة إلى الطاقة الحرارية للماء.

الحرارة النوعية هى واحد عند 15.5 °م.

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتل متساوية من مواد مختلفة إلى نفس المستوى لدرجة الحرارة تكون مختلفة ذلك لاختلاف حرارتها النوعية.

الحرارة النوعية تزداد بزيادة درجة الحرارة للمواد. متوسط الحرارة النوعية. (Mean specific heat) هو القيمة المتوسطة للحرارة النوعية بين مستويين لدرجة الحرارة.

بالنسبة للغازات، يوجد قيمتين للحرارات النوعية وهما الحرارة النوعية عند الضغط الثابت (CP) والحرارة النوعية عند الحجم الثابت (Cv). يوجد اختلاف بين

هاتين القيمتين (Cp> Cv) ذلك لأن المكافئ الحرارى لشغل التمدد الذى يكـون سـببه زيادة فى الحجم الناتج عند ارتفاع درجة الحرارة.

المحتوى الحرارى (Heat content)

المحتوى الحرارى هى الحرارة المحتواه عند درجة حرارة معينة أعلا من درجة حرارة ثابتة، معطاة (Datum). يتم حسابها بضرب الوزن للمادة فى متوسط الحـرارة النوعية فى الفرق فى درجة الحرارة.

قانون بويل: Boyle's law

حجم كمية معينة من الغاز عند درجة حرارة ثابتة يتغير على عكس الضغط المطلق

أى $V \alpha 1 / V$ or $P_1V_1 = P_2V_2$

قانون شارل (Charle's law)

حجم كتلة معينة من الغاز يتغير مباشرة مع درجة الحرارة المطلقة

أى $V \alpha T$ or $V_1T_2 = V_2 T_1$

كيلو مول : (Kilo mol)

الكيلو مول هو تلك الكمية التى وزنها بالكيلو جرام هو نفس العدد مثل عدد الوزن الجزئى.

$$\text{كيلو مول (كيلو جزئى)} = \frac{\text{وزن المادة بالكيلو جرام}}{\text{الوزن الجزئى للمادة}}$$

قانون دالتون للضغط الجزئى : (Dalton's law of partial pressure)

الضغط الكلى لأى خليط غازى يساوى مجموع الضغط لكل منها (يسمى الـضغط الجزئى). الضغط الجزئى لأى مكون يتناسب مع تركيزه فى الخليط الغازى.

الغاز المشبع: (salurated gas)

فى خليط من بخار الماء وأى غاز آخر فإن كل منهما يفرز ضغطاً يتناسـب مـع نسبته بالحجم وحيث أن الماء له ضغط بخار محدد عند درجات الحرارة المختلفة، فإن تركيز بخار الماء فى الماء يكون محدوداً. عند الوصول إلى حد بخار الماء هذا فـإن الغاز يقال له أنه مشبع.

نقطة الندى للغاز : (Dew point of gas)

فى الغاز المشبع أى خفض فى درجة الحرارة (عند ضغط معين) بسبب التكثـف (يتكون الندى) لبخار الماء الموجود فيه. درجة الحرارة التى عندها تظهر أول نقطـة

من الماء المكثف هى نقطة الندى للغاز، فى الواقع، التكثف يمكن أن يحدث بزيادة الضغط كذلك.

رطوبة الغاز : (Humidity of gas)

كمية بخار الماء الموجودة فى الغاز ترتبط برطوبة الغاز – الغاز الذى يكون تام التشبع ببخار الماء له نسبة رطوبة 100%، إذا كان التشبع هو 50% فقط فإنه يكون له رطوبة 50%.

درجة حرارة الاشتعال: (Ignition temperature)

درجة حرارة الاشتعال هى أدنى درجة حرارة التى عندها يشتعل الوقود فى جو مؤكسد بدون أى مصدر خارجى للهب.

نقطة الحريق : (Fire point)

نقطة الحريق هى أدنى درجة حرارة التى عندها بخار الوقود السائل ينتج لهباً مستمراً عند التعرض للهب بدلاً من اللهب اللحظى. نقطة الحريق أعلا من نقطة الوميض.

التكسير (Cracking) :

تكسير الجزئيات الكبيرة للوقود إلي جزئيات صغيرة باستخدام الحرارة يسمى التكسير.

تحليل أورسات: (Orsat Analysis)

تعيين نسبة ثانى أكسيد الكربون، أول أكسيد الكربون، الأكسجين، النيتروجين، فى الغاز العادم باستخدام جهاز أورسات يسمى تحليل أورسات.

درجة حرارة اللهب النظرية: (Theoretical Flame Temperature)

درجة حرارة اللهب النظرية هى درجة الحرارة نتيجة نواتج الاحتراق للوقود عندما لا يكون هناك فقد فى الحرارة فى المجال المحيط. زيادة درجة حرارة اللهب للوقود، يعنى أنه جيد حيث يوفر كفاءة حرارية عالية.

رقم الأوكتين: (Octane number)

رقم الأوكتين هو معيار عدم الخبط (Anti knock rating) للجازولين (بنزين السيارات). وهو يساوى نسبة الحجم لـ (Iso-octane) فى خليط من الأيزو أوكتين،

N-Heptane الذى يعطى نفس الخبط مثل الجازولين تحت الاختبار عند الحـــرق فـــى محرك اختبار قياسى. كلما زاد رقم الأوكتين كلما كان نوع وقود الجازولين أفضل.

رقم السيتين : (Cetane number)

رقم السيتين يبين نوعية الاشتعال (Ignition) ومعيار عدم الخبط لوقـــود الـــديزل. وهو النسبة الحجمية لمـــادة (Cetane) فـــى خلـــيط مـــن الـــسيتين (Alpha methyl naphthalene) الذى يعطى نفس تأخير الإشعال مثل الديزل تحت الاختبار عند الحرق فى محرك ديزل قياسى وفى ظروف قياسية. زيادة رقم السيتين للديزل يعنى أن الديزل يكون أفضل.

نقطة الصب : (Pour point)

نقطة الصب هى أدنى درجة حرارة التى عندها الوقود السائل سوف لا يمكن صبه ولا يتدفق عند التبريد عند ظروف معينة. عند زيادة التبريد أقل من نقطة الصب سوف لا يتدفق ويتجمد. هذا له أهمية فى حالات تداول الوقود السائل فى المناخ البارد.

1- الوحدات وتحويلها :

واحد أنجسترون (A°)	= 10^{-8} سم
واحد مكيرون (μ)	= 10^{-4} سم
واحد بوصة	= 2.54 سم
واحد قدم	= 12 بوصة = 30.48 سم
واحد متر	= 3.28 قدم
5 ميل	= 8 كيلو متر

2- المساحة :

واحد بوصة مربعة	= 6.45 سم^2
واحد متر مربع	= 10.76 قدم مربع = 1550 بوصة مربعة
واحد قدم مربع	= 0.0929 متر مربع

3- الحجم :

بوصة مكعبة	= 16.39 سم^3
قدم مكعب	= 8.32 لتر = 0.02832 متر مكعب
واحد لتر	= 1000 سم^3
جالون المملكة المتحدة (Imperial gallon)	= 4.546 لتر = 1.201 جالون أمريكى

واحد جالون أمريكى	= 3.785لتر = 0.833 جالون إنجليزى
واحد برميل أمريكى	= 0.159 متر مكعب
كيلو لتر	= 5.615 قدم مكعب = 34.9 جالون إنجليزى
	= 42 جالون أمريكى
واحد متر مكعب	= 35.3148 قدم مكعب
واحد قدم مكعب	= 0.028317 متر مكعب
واحد نقطة (I point)	= 0.5682 لتر = 8/1 جالون إنجليزى

4- الكتلة :

واحد جرام	= 15.432 حبة (Grains)
واحد حبة	= 0.0648 جرام
واحد رطل	= 453.6 جرام = 7000 حبة
واحد طن (طويل) إنجليزى	= 2240 رطل = 1.12 طن (قصير) أمريكى = 1.016 طن مترى
واحد طن قصير (أمريكى)	= 2000 رطل = 0.8929 طن طويل
	= 0.9072 طن مترى
واحد طن مترى	= 1000 كجرام = 2204.6 رطل
واحد رطل	= 16 أوقية
واحد أوقية	= 28.35 جرام

5- الكثافة والتركيز :

واحد جرام /سم3	= 62.4 رطل/القدم المكعب = 10.022 رطل/جالون
واحد كيلو جرام/م3	= 0.625 رطل/ القدم المكعب
واحد رطل/القدم المكعب	= 16.02 كجرام/متر مكعب

6- الضغط: Pressure

واحد ضغط جوى عند صفر 5م	= 760 مليمتر زئبق = 29.92 بوصة زئبق
	= 34 قدم ماء = 10033 مليمتر عامود ماء
	= 1.033 كيلو جرام/سم^2
	= 14.7 رطل/البوصة المربعة
واحد كجرام/سم2	= 14/2 رطل/البوصة المربعة
واحد رطل/البوصة المربعة	= 0.07031 كجرام/سم2
واحد بوصة لعداد المياه	= 1.87 مليمتر زئبق = 0.07351 زئبق

7- درجة الحرارة :

التحويل من درجة حرارة فهرنهيت (F°) إلى درجـــة حـــرارة ســـينتجراد (°C).
وبالعكس يتم طبقاً للمعادلة الآتية :

$$C/5 = F-32 /9$$

حيث يمكن إتباع الآتى :

$$^{o}C = (^{o}F - 32) \times 5/9$$

$$^{o}F = ^{o}C \times 9/5 + 32$$

درجة حرارة مطلقة (°A) = °kelvin (°K) = °C+ 273

°F مطلقة = °Rankine = °F + 460

8- الحرارة، الشغل والقوة : **(Heat, work and power)**

واحد كيلو كالورى	= 3.968 وحدة حرارية (Btu)
	= 3087 رطل قدم = 4186 جول
واحد وحدة حرارية 1 Btu	= 252 كالورى = 0.252 كيلو كالورى
	= 778 رطل.قدم = CHU 0.556
(CHU) الوحـــدة المئويـــة للحراريـــة (Centigrade heat unit)	= 1055 جول = 2931 × 10^{-4} كيلوات ساعة
واحد جول	= واحد وات ثانية = 10.000.000 ارج
واحد CHU	= Btu 1.8 = 0.453 كيلو كالورى
واحد تيرم (1 Therm)	= Btu 155.555
	= 25200 كيلو كالورى
	= 29.31 كيلوات ساعة
واحد حصان (1hp)	= 746 وات
1mW	= 10^{6} وات = 1000 كيلوات
1Kwh	= 134 hp = 3.6 × 10^{6} جول
	= 860 كيلو كالورى
	= Btu 3412
واحد حصان (ph)	= 0.746 كيلوات ساعة (Kwh)
	= 746 وات ساعة
	= 550 رطل × قدم/الثانية
واحد وات	= 3.413 وحدة حرارية Btu/الساعة

مكافئ جول = 778.3 قدم رطل

9- معدل الانتقال الحرارى :

واحد (Btu) قدم مربع × الساعة = 2.712 كيلو كالورى/ متر مربع × الساعة

واحد كيلو كالورى/متر مربع× الساعة = 0.3687 (Btu)/قدم مربع × الساعة

واحد (Btu)/بوصة مربعة × الساعة = 390.6 كيلو كالورى/متر مربع × الساعة

10- التوصيل الحرارى (Thermal Conductivity)

واحد وحدة حرارية (But)/قدم مربع × الساعة × درجة فهرنهيت (°F)/ السمك بالبوصة

= 0.124 كيلو كالورى / متر مربع × الساعة 5م/المتر

= 0.344 كالورى/ سم. ثانية 5م.

واحد (Btu)/قدم مربع.ساعة. °F/القدم =1.488 كيلو كالورى/م2.ساعة 5م/متر

واحد كيلو كالورى/المتر. ساعة. 5م

= 0.672 وحدة (Btu)/قدم ساعة × درجة فهرنهيت °F

واحد كالورى/ سم. ثانية. درجة مئوية

= 360 كيلو كالورى/ المتر×الساعة × درجة مئوية (5م)

= 242 (Btu)/قدم×ساعة × °F

11- معامل الانتقال الحرارى :

واحد كيلو كالورى/ المتر المربع × الساعة × 5م

= 0.2048 (Btu)/قدم مربع × الساعة × °F

واحد (Btu)/ قدم مربع × الساعة × °F

= 4.88 كيلو كالورى/5م × الساعة × 5م.

12- القيمة الحرارية : Calorific Value

واحد كيلو كالورى/ كجرام = 1.8 (Btu)/الرطل.

واحد (Btu)/الرطل = 0.555 كيلو كالورى/الكيلو جرام

واحد (Btu)/N قدم مكعب = 8.9 كيلو كالورى/N متر مكعب

واحد كيلو كالورى/Nm^3 = 0.1124 N/Btu قدم مكعب

واحد ثرم/جالون إنجليزى = 5543.3 كيلو كالورى/اللتر

10000 كيلو كالورى/اللتر = 1.804 ثيرم/جالون إنجليزى

13- اللزوجة المطلقة أو الحركية

Absolute (or dynamic) viscosity

واحد بواز (Poise 1) = واحد جرام/سم.ثانية = 0.01 كيلو جرام قدم ثانية/متر مربع

واحد بواز = 100 سنتى بواز

واحد جيلو جرام قدم ثانية/ المتر المربع = 98 بواز = 0.205 رطل قدم/ثانية/قدم مربع

14- لزوجة المائع مقسومة على كثافته والانتشار الحرارى :

Kinematic viscosity and thermal diffusivity

(Stokes law)	= (قانون ستوك فى اللزوجة وترسب الجسيمات الكربونية)
واحد ستوك	= واحد سم2/الثانية
	= 100 سنتى ستوك
	= 0.36 متر مربع/الساعة = 3.875 قدم مربع/الساعة
واحد متر مربع/الساعة	= 2.78 ستوك = 10.76 قدم مزبع/الساعة
واحد قدم مربع/الساعة	= 0.26 ستوك = 0.09 متر مربع/ الساعة

الباب الأول

1

الوقود الصلب

الفصل الأول

الخشب، الفحم النباتى، الخشب نصف متفحم (فحم المستنقعات)

Wood, Wood Charcoal and Peat

1

1ـ الخشب :

الخشب وقود منزلى يستخدم فى البلاد الاستوائية حيث وفرة الغابات وحيث أنواع الوقود الأخرى ليس من السهل الحصول عليها بأسعار مناسبة.

المكونات الرئيسية القابلة للاحتراق فى الخشب هى السيليلوز واللجنين والتى هى مركبات الكربون والهيدروجين والأكسجين. مواد أخرى قابلة للاحتراق ولكن نسبتها قليلة وهى الراتنج والمواد الشمعية (Resin and Waxes). المكون الرئيسى فى الخشب الغير قابل للاشتعال هو الماء والذى يوجد بنسبة حتى 25-50% فى الخشب الطازج حديث القطع. عادة يستخدم الخشب بعد الجفاف فى الهواء حتى تكون نسبة المياه من 10 – 15%.

رغم أن محتوى الخشب من الرماد منخفض جداً (أقل من 1%) ولكن بسب محتواه العالى من الأكسجين (حتى 45%) فإن قيمته الحرارية تكون منخفضة جداً (4000 – 5000 كيلو كالورى /الكيلو جرام).

مكونات وخواص الخشب الصلب الجاف بفعل الهواء الجوى :

التحليل التقريبى :

السيليلوز	= 50%	اللجنين	= 30%
الراتنج + الشمع	= 2%	الرطوبة	= 15%
المواد القابلة للذوبان فى الماء	= 2.5%	الرماد	= 0.5%
الكثافة 650 كيلو جرام/ المتر المكعب		القيمة الحرارية = 4500 كيلو كالورى/كيلو جرام	
الكربون	= 50%	الهيدروجين	= 6%
الأكسجين	= 44%		

خصائص الحرق للخشب :

يمكن اشتعاله بسهولة.

القطع الصغيرة من الخشب تحترق أسرع مقارنة بالقطع الكبيرة. فى حالة القطع الكبيرة تتكون طبقات من الرماد شبه المنصهر على السطح وبذا يمنع حدوث الاحتراق الحر.

فى حالة الحرق مع الوفرة من الهواء فإنه يحترق بلهب طويل غير مدخن.

نشارة الخشب، برادة الخشب تحترق بسهولة وبسرعة بالإضافة إلى أنه يمكن جعله فى شكل القالب بدون مادة رباط بالضغط العالى.

استخدام الفحم:

يستخدم الخشب كوقود فى كثير من الدول النامية، واستخدامه الرئيسى هو فى صناعة الأثاث. كذلك يستخدم الخشب لإنتاج الفحم النباتى وذلك بكربنته أو بتقطيره الإتلافى. وكذلك لإنتاج الغاز وذلك بعملية التغويز (Gasification).

2. الفحم النباتى : Wood Charcoal

الفحم النباتى الذى يسمى (Charcoal) يتم تصنيعه بكربنة (التقطير الاتلافى، أى التسخين فى معزل عن الهواء) للخشب عند 600°م

التغيرات الطبيعية والكيميائية أثناء كربنة الخشب :

الآتى المراحل الأربع المصاحبة لكربنة الفحم.

- عند الوصول إلى درجة حرارة 100- 120°م يتم التخلص من رطوبة الخشب.
- عند 275°م يحدث تحلل أولى للخشب بما ينتج عنه تكون القليل من غاز التقطير المحتوى على الماء وحامض الأسيتيك.
- التقطير النشط للخشب يحدث ما بعد 350°م لحين أن تكون العملية منتجة للحرارة (Exothermic) منتجة منتجات سائلة (مثل حامض الأسيتيك، الكحول الميثيلى، القار، Pyroligneous Acid..الخ). ومنتجات غازية محتوية على أول أكسيد الكربون، ثانى أكسيد الكربون، النيتروجين، الهيدروجين، الهيدروكربونات..الخ.
- من 350 إلى 600°م، انبعاث بطئ للمواد المتطايرة المتبقية (أى الغازات) من الخشب/ الفحم النباتى التى تركت فى المرحلة الثالثة.

نواتج كربنة الخشبة (Products of wood carbonization)

الفحم النباتى هو المنتج بعد كربنة الخشب. يتم تبريد الغازات الساخنة لفصل غاز الخشب (wood gas) والسائل إلى طبقتين. الطبقة العليا للسائل هى حامض الخشب الحرارى (Pyrolignous Acid) والمستوى السفلى هو قار الخشب (wood tar). حامض

الخشب الحرارى عبارة عن محلول مائى من الأسيتون، الكحول الميثيلـــى، وأساســاً الأسيتون وكحول الخشب (wood spirit). يمكن تقطير قار الفحم بفصل الكثيــر مــن الكيماويات. هذا بجانب أنه يستخدم كدعم لوقود التسخين. عادة الخشب الكثيف الناجح يعطى فحم نباتى كثيف عند الكربنة.

جدول (1/1) منتجات كربنة الخشب

المنتج	النسبة % بالتجفيف الهوائى
فحم نباتى	30
حامض استيك	8
كحول الخشب	15 38
ماء	15
قار الخشب	10
غاز الخشب	22

خطة كربنة الخشب :

تتم كربنة الخشب فى حفر مكشوفة (طريقة أولية، والتى ألغيت حالياً) فى أفران أو قمائن، أوفى بوتقات معدنية. الحفر والأفران تكون موجودة فى الغابات أما المعوجات فتكون فى المصانع.

فى الكربنة بالحفر المكشوفة يتم حرق الخشب فى أكوام كبيرة مع محدودية الهواء. ناتج الفحم (Charcoal) هو 20% والذى يكون من نوعية متدنية. بجانــب المنتجــات الجانبية من الغازات والسوائل التى تفقد فى الجو والتى لا يمكن استعادتها. كذلك فــإن الفحم الناتج عن حرق الخشب فى الأفران المنزلية يقع تحت هذه النوعية.

فى أفران الفحم كذلك يكون الفحم النباتى هو المنتج الوحيــد (ذو نوعيــة جيــدة وإنتاجية أفضل) حيث الغازات والسوائل المنتجة لا يمكن استعادتها. الفرن يكون فــى شكل القطع المكافئى (Parabolic) وأبعاده هى:

القطر = 3 متر، الارتفاع = 2.5 متر والطاقة = 30 متر مكعب من شحنة الخشب.

يتم وضع الخشب على الأرض مع توفير مرور مركزى واحد الذى يعمل كمدخنة ومرور أفقى واحد عند القاع لإدخال اللهب إلى المركز. يتم تغطية الفرن (Kiln) بطبقة سميكة من الحشائش والأوراق.. الخ. ثم بعد ذلك طلاءها بخليط من مادة التربة وأتربة الفحم. يتم الحرق الأولى بالحشائش والأغصان ثم يتم الحرق الجزئى للخشب لتــوفير الحرارة للعملية. زمن الكربنة هو 7-10 يوم. بعد ذلك، يتم إغماد اللهب بالماء ويسمح للفرن بالتبريد لمدة أسبوع على الأقل قبل أخذ الفحم النباتى.

الكربنة فى المعوجات المعدنية تتم عند درجة حرارة منخفضة (350°م). البوتقات يمكن أن تكون واحدة من أربعة أنواع:

- التسخين الخارجى للمعوجات التى تستخدم على دفعات (Batch)
- التسخين الخارجى للمعوجات التى تستخدم باستمرار.
- التسخين الداخلى للمعوجات الرأسية التى تعمل على دفعات.
- التسخين الداخلى للمعوجات الرأسية التى تعمل باستمرار.

معظم التصميمات الحديثة تكون بالمعوجات ذات التسخين الداخلى التى تستخدم التدوير بالدفع (Forced circulation) للغازات الخاملة الساخنة التى تنتج أثناء الكربنة. بجانب، استخدام التداول الكفؤ الميكانيكى للخشب والفجم ولها كفاءة حرارية عالية.

خصائص كربنة الفحم عند درجة حرارة منخفضة هى:

- إنتاجية الفحم الثانوى عالية (35%).
- المحتوى من الرماد فى الفحم يكون منخفضاً (أقل من 2.5%).
- المواد المتطايرة فى الفحم تكون مرتفعة (حتى 15%)، لذلك، يمكن حرقها بسهولة بمعدلات بطيئة.
- القدرة الحرارية للفحم عالية (7500 كيلو كالورى/ الكيلو جرام).
- الفحم المنتج له قدرة عالية لادمصاص (adsorption) البخار.

كربنة الخشب عند درجة الحرارة العالية:

High temp carbonization of wood

وهذه تتم أساساً لإنتاج غاز الاستصباح (Town gas) والكيماويات بجانب الفحم النباتى. درجة حرارة الكربنة هى من 1000- 1200°م. بجانب غاز الاستصباح (الذى يمكن استخدامه فى تسخين الأفران المنزلية) فإن الكيماويات السائلة الثمينة مثل (Creosote) الذى يستخدم فى حفظ الأخشاب، التربنتين، الزيوت الخفيفة والثقيلة يتم إنتاجها. خواص المنتج هى كالآتى :

إنتاج الفحم النباتى = 25%

القيمة الحرارية للفحم = 8000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام

إنتاج الغاز = 850 متر مكعب غاز/ الطن من الخشب الجاف

القيمة الحرارية الكلية للغاز = 3000 كيلو كالروى/ المتر المكعب

مكونات الغاز :

CO_2 = 13%

هيدروكربونات غير مشبعة = 2%

CO = 24%

CH_4 = 15%

N_2 = 1%

H_2 = 45%

استخدامات الفحم النباتى:

نظراً لضخامة مساحته السطحية النوعية (150 – 450 متر مكعب/ الجرام) وطبيعة خفة الوزن والمسامية، فإنه يستخدم فى إزالة المواد الملونة والمواد البغيضة من المحاليل، الغازات، المنتجات البترولية.. الخ وذلك بالإقزاز على سطحها.

يمكن استخدامه كمادة خام فى عملية التغويز لإنتاج غاز الاستصباح الذى يستخدم فى التسخين المنزلى والصناعى. فى أثناء الحرب العالمية الثانية استخدم غاز الاستصباح هذا كوقود للمركبات فى كثير من الدول.

كما يستخدم كوقود نظيف فى التدفئة المنزلية ولكنه مكلف.

فى الماضى استخدم فى الأفران الميتاليرجية ولكن تم استبداله حالياً بفحم الكوك.

وهو يستخدم على نطاق واسع كوقود للحدادة وفى أفران تشكيل المعادن.

وهو المادة الخام فى صناعة (Carbon Disulphide).

وهو يستخدم أساساً كوقود منزلى فى بعض الدول (مثل الهند).

مميزات الفحم النباتى كوقود:

- له مساحة سطحية نوعية عالية جداً مقارنة بالفحم الحجرى (Coal) (20 – 200 متر مربع/ الجرام).
- محتواه من الرماد منخفض جداً (أقل من 3%)
- قيمته الحرارية مرتفعة (7500 – 8000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام)

عيوب الفحم النباتى كوقود:

قوته الميكانيكية ضعيفة جداً، لذلك فإنه يتفتت إلى مسحوق فى العملية بما يسهل من اكتساحه فى تيار الغازات وكذلك فإنه يمكن أن يمنع التدفق المطلوب للغازات فى الفرن.

تغويز الخشب : (Gasification of wood)

خاصة، الخشب الصلب (Hard wood) يتم تغويزه فى وجود البخار والهواء لإنتاج غاز الاستصباح. غاز الاستصباح هذا يمكن استخدامه كوقود أو فى تخليق الأمونيا (بإزالة الهيدروجين منه).

إنتاجية الغاز = 15000 متر مكعب/ الطن من الخشب الخام.

القيمة الحرارية لغاز الخشب = 1500 كيلو كالورى/ المتر المكعب.

مكونات غاز الخشب = CO_2 = 9%، CO = 25%.

H_2 = 15%، CH_4 = 3%، N_2 = 48%.

3- الخشب نصف متفحم (فحم المستنقعات) : (Peat)

الخشب نصف متفحم هو المرحلة الأولى فى تكوين الفحم من الخشب (السيليلوز). وهو ليس فحماً تحديداً ويمكن وصفة بأنه فحم غير تام النضج. وقد تكون من خلال التحلل التدريجى للمادة النباتية فى الأماكن الرطبة. وهو يبدو بنى فاتح عند السطح لرواسب فحم المستنقعات ولكن مع زيادة العمق يصبح اللون قاتماً ويختفى البناء النباتى.

مكونات وخصائص فحم المستنقعات:

فحم المستنقعات يتغير من مكان لآخر طبقاً لطبيعة أصل المادة النباتية، العمق فى الرواسب والعمر. فحم المستنقعات يحتوى على حوالى 90% رطوبة، 10% مادة صلبة فقط ذلك عند استخراجه حديثاً. لذلك، فإنه لا يمكن استخدامه بدون التجفيف فى الهواء لخفض المحتوى من الرطوبة إلى 30% أو أقل.

قيمته الحرارية منخفضة لوجود المحتوى من الرطوبة ولكنها أعلا قليلاً من الخشب. المكونات لفحم المستنقعات المستخرجة حديثاً هى:

الرطوبة = 85%، مادة متطايرة = 8%، كربون مثبت = 4%، رماد = 3%، القيمة الحرارية = 650 كيلو كالورى/ الكيلو جرام.

بعد ذلك يتم تخفيف فحم المستنقعات بتعرضه للشمس وذلك قبل الاستخدام النهائى. مكوناته على أساس الجفاف هى:

الرطوبة = 20% ، الكربون المثبت = 25%، مادة متطايرة = 50%، القيمة الحرارية = 5000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام.

المكونات على أساس الخلو من الرماد هى :

كربون = 55%، هيدروجين = 6%، أكسجين = 35% نيتروجين = 3%، كبريت = 1%، القيمة الحرارية = 5000 كيلو كالورى/ كيلو جرام.

وجود فحم المستنقعات :

لدى روسيا أضخم رواسب لفحم المستنقعات (60% من احتياطى العالم). هذا إلى أنه يوجد فى ألمانيا، فنلندا، بولندا، أمريكا، السويد، النرويج، أيرلندا.

فحم المستنقعات يتم استخراجه بالتقطيع اليدوى وكذلك بالحفر الميكانيكى. التجفيف الهوائى لفحم المستنقعات قد يتطلب من 40 – 50 يوم.

خصائص الحرق لفحم المستنقعات:

- يوفر درجة حرارة منخفضة للفرن وانخفاض الكفاءة بسبب انخفاض قيمته الحرارية.
- كثافته الكلية منخفضة جداً 300 كيلو جرام/ المتر المكعب (مقارنة بالفحم الحجرى الذى له 700 كيلو جرام/ المتر المكعب. لذلك فإن تكاليف نقله تكون مرتفعة حيث يشغل حجم كبير لوحدة الوزن. بجانب، زيادة متطلبات حجم التخزين.
- طبيعته الهشة تسبب الفقد عند التداول قبل الحرق.

كربنة فحم المستنقعات عند درجة الحرارة المنخفضة:

فحم المستنقعات الذى تم تجفيفه فى الشمس الذى يحتوى على 20% رطوبة يتم تسخينه فى معزل عن الهواء (كربنته) عند 400°م لإنتاج القار، الغاز، الفحم النباتى (Peat charcoal)، حصيلة الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة لفحم المستنقعات ذو الشجيرات المدمجة هى كالآتى :

فحم نباتى = 33%، قار = 5%، ماء = 42%، غاز = 20% . القار المنتج يمكن فصله إلى شمع البارافين، زيت إضاءة، وزيت كريوزوت (Creosote) الذى يشبه كريوزوت الخشب. الماء المنتج يحتوى الأمونيا، أسيتات الكالسيوم وميثيل الكحول.

الغاز يمكن استخدامه لتسخين الأفران.

جدول (1/2) تحليل مقارن للفحم النباتى من فحم المستنقعات ومن الخشب:

	فحم نباتى من فحم المستنقعات	فحم نباتى من الأخشاب
الكربون %	84	85
هيدروجين %	2	3
أكسجين + نيتروجين %	8	3.5
رماد %	3	2.5
رطوبة %	3	6
قيمة حرارية، كيلو كالورى/ الكيلو جرام	7000	7500

تغويز فحم المستنقعات : (Gasification of peat)

يتم تغويز فحم المستنقعات فى وجود البخار والهواء لإنتاج غاز الاستصباح. متطلبات البخار منخفضة جداً مقارنة بالفحم الحجرى نظراً لأن فحم المستنقعات يحتوى على رطوبة كافية. الغاز المنتج مناسب جداً لمحركات الغاز. يمكن استعادة النوعية الجيدة من الأمونيا من الغاز. مكونات الغاز هى كالآتى :

CO_2 = 13%، CO = 18%، H_2 = 11%، CH_4 = 2.5%، N_2 = 55.5، القيمة الحرارية للغاز = 1000 كيلو كالورى/ كيلو جرام، إنتاجية الغاز = 2500 متر مكعب/الطن من فحم المستنقعات.

استخدام فحم المستنقعات :

يستخدم كوقود منزلى فى بريطانيا، كما أنه يستخدم لإنتاج البخار وتوليد الطاقة خاصة فى الاتحاد السوفيتى (سابقاً). يتم تغويزه لإنتاج غاز الاستصباح وكربنته لإنتاج الفحم النباتى والمنتجات الجانبية. كما أنه يستخدم كسماد أو فى صناعة السماد.

الفصل الثاني

أصل ومكونات وخصائص الفحم الحجرى

(Coal)

2

أصل الفحم الحجرى :

الفحم الحجرى هو خليط معقد من المواد النباتية التى تغيرت فى حقب مختلفة بفعل العمليات الطبيعية والكيميائية. هذه العمليات التى غيرت المواد النباتية إلى الفحم استغرقت ملايين السنين وتمت بفعل البكتريا، الحرارة والضغط داخل القشرة الأرضية.

توجد نظريتين وهما فى موضعه الأصلى أو الطبيعى (Insitu)، ونظرية الانجراف (Drift) التى اقترحها الجيولوجيون بالنسبة لآلية تكوين الفحم من المواد النباتية (الخشب كمثال.. الخ).

نظرية فى موضعه الأصلى أو الطبيعة:

طبقاً لهذه النظرية، يبدو أن الفحم يشغل نفس المكان حيث النباتات الأصلية تمت وحيث بقاياها ظلت متراكمة منذ ملايين السنين لإنتاج الفحم تحت تأثير الحرارة، الضغط وبمساعدة البكتريا.

نظرية الإزاحة أو الانجراف:

طبقاً لهذه النظرية، تم اقتلاع الأشجار النباتية.. الخ ونقلها بفعل الأنهار نحو البحيرات والخلجان لترسب هناك ولتكون الفحم أثناء فترة دفنها تحت سطح الأرض ومرور الزمن. إذا كانت مياه البحر هى الوسط الحامل أو أن الرواسب تكون مغطاة بواسطة رواسب غير عضوية بحرية، عندئذ يكون الفحم المتكون غنى بالهيدروجين ويمتلك خواص التكويك.

مراحل تكوين الفحم من النبات (الخشب) هى كالآتى :

مخلفات نباتية (خشب) ← فحم المستنقعات (peat) ← فحم بنى داكن أو رمادى (Lignite) ← فحم بنى (Brown coal) ← فحم دون البتيوميني (Sub – bituminous) ← فحم بتيوميني (Bituminous) ← الفحم الصلب، أعلا رتب الفحم نقاوة– الانثراتيت (Anthracite) ← الجرافيت (أو الرصاص الأسود) (Graphite).

هذه المراحل لتكوين الفحم يمكن أن تكون تامة أو قد تتوقف عند أى مرحلة منتجة فحم له درجات نضج مختلفة والذى يشمل مصطلح "رتبة الفحم".

فى هذا التسلسل من فحم المستنقعات إلى فحم الأنثراتيت، يكون كل عنصر أكثر نضجاً عند الذى يسبقه أى أنه يكون فى رتبة أعلا عن الذى يسبقه فى التسلسل. لذلك، فإن فحم الأنثراتيت يكون فى رتبة أعلا من الفحم البتيومينى، الفحم البتيومينى فى رتبة أعلا من اللجنيت. مع تقدم تفاعل تكون الفحم، فإن المحتوى من الرطوبة ومن الأكسجين ينخفض وتزداد نسبة الكربون. كذلك فإن القيمة الحرارية تزداد من 4500 كيلو كالورى/ الكيلو جرام بالنسبة لفحم اللجنيت إلى 8500 كيلو كالورى/ الكيلو جرام للفحم البتيومينى. يوجد هناك انخفاض قليل فى القيمة الحرارية لفحم الانثراتيت بسبب إزالة الهيدروجين.

نقاط تؤيد نظرية تكوين الفحم فى مكانه الأصلى:

- فى رواسب فحم المستنقعات الموجودة، المادة النباتية المتحللة قد تراكمت فى مكانها الأصلى.
- توجد عروق الفحم على طبقة من الطفل الحرارى – المكونات مثل الجير، القلوى، أكسيد الحديد، الخ التى تعمل كعامل إذابة فى مثل تلك الطفلة وجدت مستخلصة بواسطة النبات الذى ينمو فوقها.
- الطفل أسفل الفحم وجد أنه يحتوى على كمية كبيرة من الجذور الحفرية.
- مكونات عرق فحم معين يكون عموماً ثابت خلال مساحة كبيرة. فى حالة إزاحة المادة النباتية الأصلية من مكانها الأصلى، فإنه سوف يكون هناك تغير كبير فى محتوى الرماد للفحم عند مختلف الأماكن للعرق (Seam).
- عدم وجود مخلفات بحرية فى الفحم.

- نقاط تؤيد نظرية الإزاحة:

- عموماً، لا يوجد مقعد أرضى أسفل الفحم، فقد وجد الفحم على الحجر الرملى، الطفل ..الخ.
- فى عرق الفحم، تكون نسبة الأجزاء الرئيسية الحفرية المائلة أكثر من التى فى الوضع الرأسى. فى حالة تكون عرق الفحم فى نفس المكان، حيث تحللت المواد النباتية ودفنت، فإن الجزء الرئيسى الحفرى سيكون عمودياً.

- لعمل عرق فحم بسمك متر واحد، فإنه يلزم عرق من فحم المستنقعات بسمك 1متر. لذلك فإن تكون عرق من الفحم بسمك 10 متر سيكون نتيجة عرق من فحم المستنقعات بسمك 100 متر والذى ليس له وجود.
- عروق الفحم تشبه الصخور الرسوبية. تتكون عروق الفحم من طبقات مختلفة تنفصل عن بعضها البعض بطبقات من الطفل، أو الحجر الرملى والتى تتغير فى السمك من طبقة بسمك متر إلى عدة أمتار.

مع تراكم النبات تحت الماء، فإنه يرسب بعض الغرين (Silt) معه. لذلك، عند مرحلة تالية يحدث خلط لبعض المواد المعدنية مع الفحم عند تكونه. التحول الأولى للخشب يكون بسبب فعل البكتريا المسببة لتحلل المواد العضوية (مثل السيليلوز، اللجنين..الخ الموجود فى الخشب) وإزالة الأكسجين. الحموضة الناتجة عن نشاط البكتريا فى حالة تراكمها تعيق الأداء التالى ولا يمكن استمرار تكوين الفحم.

فى بعض الحالات، كانت التربة قلوية والتى عادلت الحموضة ونشاط البكتريا استمر فى الأداء مسبباً تحلل تالى للمادة العضوية. هذا يوضح لماذا أن الفحم يوجد مصاحباً له أنواع معينة من الصخور. أداء البكتريا يحدث فى المرحلة الأولى حيث يعمل على تفتيت المادة العضوية إلى جزئيات بسيطة. المادة العضوية التى تحللت، تنتج الفحم الخشبى أو فحم المستنقعات. بعد تلك المرحلة، فإن الحرارة، والضغط والوقت تصبح هذه العوامل الرئيسية للتحول التالى لفحم المستنقعات إلى مختلف أنواع الفحم.

معظم الفحم الموجود فى العالم هو من النوع الذى تكون فى مكانه الأصلى والقليل جداً الذى من أصل تم إزاحته.

كثير من حقول الفحم تتكون من عروق الفحم والصخور الرسوبية بطريقة تكرارية والتى تقابل عملية دورة تراكم النبات والتغطية بالصخور الرسوبية. مثل هذا التكوين لطبقات عروق الفحم والصخور الرسوبية يعرف بالمكونات الفحمية (Coal Measures).

توجد مرحلتين ذات أهمية فى تكوين الفحم من المادة النباتية وهى مرحلة فحم المستنقعات (Peat) أو المرحلة البيوكيماوية، مرحلة التحول أو مرحلة التحول الكيماوى. فى المرحلة البيوكيماوية يحدث تحلل للمادة النباتية فى الظروف الرطبة بفعل البكتريا. ويكون هذا بسبب إما الدفن السريع والتام لرواسب فحم المستنقعات

تحت غطاء من راسب غير عضوى أو بالغمر الكامل بالماء الراكد، الذى يليه لاحقاً تغطية برواسب التربة.

التغيرات فى حالة التحول تعود إلى حمل الضغط. الضغط الناتج عند تحركات القشرة الأرضية (Tectonic pressures) التى سببتها التحركات الأرضية الشديدة، تزداد درجة حرارة بمعدل 3 – 5°م لكل 100 متر زيادة فى العمق، والالتصاق مع الصخور المنصهرة والحجم. تلك كانت فعالة لفترة زمنية طويلة، منتشرة خلال الحقب الجيولوجية. الناتج هو الفحم الحجرى بدرجات تصبح مختلفة ورتب مختلفة. ترتفع رتبة الفحم مع زيادة عمر النظام الجيولوجى لرواسب الفحم كما هو موضح فى الجدول التالى. يوجد الفحم البيتومينى فى رواسب الحقب القديمة والمتوسطة (Paleozoic Mesozoic) واللجنيت فى الرواسب الثلاثية.

جدول (2/1) العمر الطبيعى لرواسب الفحم

النظام الجيولوجى (الحقبة)	متوسط العمر × 10^6 سنة	رتبة الفحم المتكون
الحقبة القديمة	300 – 245	الانثراثيت شبه الانثراثيت البيتومين
الحقبة المتوسطة	200 -120	البيتومين البيتومين ودون البيتومين
الحقبة الثلاثية	60-20	البيتومين اللجنيت اللجنيت اللجنيت
الرباعية	أقل من واحد	فحم المستنقعات

إن تأثير عمر وجود الفحم على نضجه واضح. كلا من ارتفاع درجة الحرارة والضغط مع زيادة العمق ومعدل التغير الكيميائى يزيد من معدل النضج لهذا فإن الفحم فى العروق السفلى يكون أكثر نضجاً عن الموجود فى العروق العليا. هذا التغير فى الرتبة مع العمق يعرف بقانون هلت (Hilt's law). الطبيعة المؤكدة للتغيرات التى تحدث فى التحول التدريجى للمادة النباتية إلى الفحم غير معروفة ولكن يمكن استنتاج أن تفاعلات البكتريا فى المرحلة الأولى لتكوين الفحم أحدثت تفاعلات كيميائية فى جو مؤكسد، الذى تساهم فيه كل مكونات النبات وينتج أحماض الهيوميك ومكونات أخرى لفحم المستنقعات. يلى ذلك دفن هذا الفحم تحت الصخور المعدنية (Mineral Rocks)

وانضغاطه إلى مادة مدمجة أكثر وأكثر. التفاعل الكيميائى (مثل إزالة الماء، الكربون، الهيدروجين..الخ) الذى يحدث ويكون نتيجته إزالة H_2O, CO_2, CO , CH_4, H_2S مـع تحول أحماض الهيوميك لفحم المستنقعات إلى مواد متعادلة أكثر وأكثر. النتيجة كانت للجنيت (Lignite). مقارنة بالمرحلة البيوكيميائية، فإن تكون اللجنيت يمر خـلال جـو اختزال. نضج اللجنيت إلى الفحم البيتومينى وفحم الانثراثيت يعـود إلـى تفـاعلات الاختزال التالية والتكثف.

عموماً، مع زيادة العمق الرأسى يزداد محتوى الفحم من الكربون وتقـل المـواد المتطايرة. عملية تكوين الفحم التى تسمى (Coalification) يمكن أن تكـون تامـة أو تتوقف عند أى مرحلة، بما ينتج عنه فحم بمختلف درجات النضج والذى يمثل رتبـة الفحم (Rank of coal).

المراحل المختلفة فى تكوين الفحم من المادة النباتية (والتى تسمى التسلسل من فحم المستنقعات إلى فحم الانثراتيت،) هى كالآتى :

المخلفات النباتية ← فحم المستنقعات ← اللجنيت ← فحم دون البيتـومين ← فحم بيتومين ← فحم شبه الانثراتيت ← فحم الانثراتيت ←الجرافيت.

كل مرحلة فى هذا التسلسل تكون أكثر نضجاً عن السابق لها (أى أعـلا رتبـة). لذلك فإن فحم الانثراتيت يكون عند رتبة أعلا من الفحم البيتومينى. عموماً، مع التقدم فى عملية تكوين الفحم أو نضجه فإن كلاً من الرطوبة والأكسجين فى الفحم تقل بينما يزداد المحتوى من الكربون وكذلك القيمة الحرارية. القيمة الحرارية لفحم الانثراتيـت قد تكون أقل قليلاً عن الفحم البيتومينى بسبب إزالة الهيدروجين.

مكونات الفحم : (COMPOSITION OF COALS)

يقدر المحتوى فى الفحم بالنسبة للتقريبى والنهائى.

التحليل التقريبى للفحم يعنى تعيين نسبة الرطوبة، المادة المتطـايرة، والكربـون المثبت والرماد. التحليل التقريبى مع المحتوى من الكبريت والقيمة الحراريـة للفحـم يساعد فى تعيين طريقة الاستخدام لفحم معين.

التحليل النهائى للفحم يعنى تعيين محتواه الكلـى مـن الكربـون، الهيـدروجين، الأكسجين، النيتروجين، والكبريت، والرماد. وهذا يوفر التحليل بالنسبة للمكونات مـن العناصر ويساعد فى حسابات الاحتراق عند تصميم الأفران ومكوناتها.

بيان مكونات لمختلف أنواع الفحم موضح في الجدول التالى (2/2)

الوقــــود	التحليل التقريبى %				تحليل نهائى %						القيمة الحرارية كيلو كالورى/كيلو جرام	
	رطوبة	مادة متطايرة	كربون مثبت	رماد	C	H_2	O_2	N_2	S	رماد	طبقا للوضع	على أساس الجفاف
فحم المستنقعات	57	26	11	6	23	10	59	1.5	0.5	6	2000	4600
اللجنيت	35	28	31	6	42	7	43	1	1	6	4000	6000
فحم بيتومين محتوى منخفض من المواد المتطايرة	3.5	16	72	8.5	79.5	4.5	4.5	1.5	1	9	7600	7900
محتوى متوسط من المواد المتطايرة	3	24	62	11	77	5	5	1.5	0.5	11	7500	7700
محتوى عالى من المواد المتطايرة	8	36	49	7	68.5	5.5	16.5	1.5	1	7	6750	7400
دون البيتومين	19	31	46	4	59	6	29.5	1	0.5	4	5600	7000
شبه الانثراتيت	3	8.5	79	9.5	80	3.5	4.5	1.5	0.5	10	7500	7700
فحم الانثرثيت	2.5	3	87.5	7	86.5	2.5	3	0.5	0.5	7	7500	7700

خصائص مختلف أنواع الفحم :

* فحم المستنقعات :

فحم المستنقعات هو منتج المرحلة الأولى فى تكوين الفحم من الخشب تحت تأثير الضغط والحرارة والبكتريا. فحم المستنقعات المستخرج حديثاً يحتوى على كمية كبيرة من الماء (حتى 90%) لذلك فإنه يتم تجفيفه بالتعرض لأشعة الشمس قبل الاستخدام كوقود. قيمته الحرارية التى حوالى 4500 كيلو كالورى/ الكيلو جرام، أعلا قليلاً من تلك للخشب، وهو يستخدم أساساً كوقود منزلى وكذلك فى توليد الطاقة. قريباً من سطح الراسب، يكون فحم المستنقعات باللون البنى الفاتح وذو طبيعة شعيرية. مع زيادة العمق، يصبح اللون يميل إلى السواد ثم يصير اللون أسوداً، وذلك عند اختفاء وعدم وضوح البناء النباتى. جزء من محتوى المياه لفحم المستنقعات المستخرج حديثاً يزال بالتجفيف فى الهواء لمدة 40 – 50 يوم.

مكونات وخواص فحم المستنقعات تتغير كثيراً من مكان إلى آخر طبقاً لطبيعة المادة النباتية الأصلية ودرجة الحرارة وحقب الدفن.

يتم استخلاص فحم المستنقعات إما بالطرق اليدوية أو الميكانيكية – استخدامه الرئيسى هو كوقود منزلى. وهو سهل الحرق ويشتعل بحرية مع شعلة طويلة.

متوسط خواص فحم المستنقعات هى كالآتى :

التحليل التقريبى على أساس التجفيف الهوائى:

الرماد = 3 -10%، الرطوبة = 15 - 25%، المادة المتطايرة = 50 - 55%.

التحليل النهائى % :

الكربون = 55-60% ، الهيدروجين = 6-6.5% ، الأكسجين = 30 - 35%، النيتروجين = 1.5 - 2%، الكبريت = 0.6 - 1%.

يستخدم فحم المستنقعات فى إنتاج بخار الغلايات فى محطات توليد الطاقة وفى إنتاج الغاز. درجة حرارة الكربنة للفحم تستخدم لإنتاج كوك فحم المستنقعات كمنتج ثانوى. كوك فحم المستنقعات (Peat – coke) يستخدم كذلك كسماد أو فى عمل السماد. ولكن معظمه يستخدم فى إنتاج الحرارة.

*** اللجنيت : (Lignite)**

اللجنيت هو منتج المرحلة الثانية فى تكوين الفحم من الخشب، وهو سهل التفتت ويوجد فى عروق سميكة (حتى سمك 30 متر) قريباً من سطح الأرض.

محتواه من الرطوبة يصل إلى 60% وقيمته الحرارية هى حوالى 5000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام (على أساس 10% رطوبة).

عند التعرض للجو فإن اللون البنى يصير معتماً ويقل المحتوى من الرطوبة، إلى مقدار الاتزان 10 - 20%. عند الجفاف ينكمش اللجنيت ويتكسر بطريقة غير منتظمة. لذلك فإنه يصعب نقله بعيداً عن المنجم. من السهل حرقة فى الحال نظراً لأنه يمتص الأكسجين سريعاً كما يجب عدم تخزينه فى الخلاء بدون حرص.

الرواسب الكبيرة للجنيت توجد فى روسيا، الولايات المتحدة، ألمانيا، أستراليا وكندا والهند. رواسب اللجنيت فى مناطق كثيرة تكون قريبة من سطح الأرض إلى حد ما وتكون سميكة. رواسب فى (Neyveli) على عمق 60 متر من مستوى سطح الأرض وبسمك 15 - 20متر.

مكونات وخواص اللجنيت تختلف كثيراً. المحتوى من الكربون هو من 70 – 75% والمحتوى من الأكسجين 21-26%. المادة المتطايرة هى عاد تزيد على 50%، وفى حالات كثيرة تكون نسبة المادة المتطايرة على الكربون المثبت 1:1. المحتوى العالى من الأكسجين هو المسئول عن انخفاض القيمة الحرارية (6500 - 7000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام) حتى على أساس الجفاف. على اساس الجفاف الهوائى يمكن أن تنخفض القيمة إلى 3800 كيلو كالورى/ الكيلو جرام بسبب المحتوى العالى من الرطوبة. محتوى اللجنيت من الرماد يكون عموماً منخفضاً.

اللجنيت الخام يعتبر وقود ذو نوعية متدنية لوجود الرطوبة العالية، انخفاض القيمة الحرارية، صغر الحجم وخواص تأثير العوامل الجوية السيئة. اللجنيت له أهمية اقتصادية فى الأماكن حيث يتوفر مع عدم وفرة أنواع الوقود الأخرى. يمكن تحويل اللجنيت إلى القوالب لاستخدامه كوقود. كما يستخدم فى إنتاج الغاز وفى الأفران الميتاليرجية. القار الناتج من عملية الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة للجنيت يعتبر مادة ثمينة لإنتاج بنزين السيارات (الجازولين) المخلق وسوائل وقود أخرى. كما يستخدم على نطاق واسع لإنتاج غاز الاستصباح. كما يمكن تغويزه إلى الغاز المخلق لإنتاج الأمونيا.

الفحم دون البيتوميني : (Sub – Bituminous coal)

الفحم دون البيتوميني عبارة عن كتلة ناعمة متجانسة، سوداء، ذات محتوى عالى من الرطوبة والمواد المتطايرة والتى تتفتت إلى قطع صغيرة عند التعرض للهواء الجوى. محتواه من الكربون من 70-80%، من الأكسجين من 10 – 20%. وهو فحم غير مكوك وله قيمة حرارية حوالى 7000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام.

وهو نوع من اللجنيت الناضج يشبه الفحم الحقيقى فى اللون وفى المظهر. وله لون أسود مع لمعة شمعية باهتة. كثافته وصلابته تزيد عن اللجنيت وله محتوى أقل من الرطوبة (12-25%). معظم الفحم دون البيتوميني يتفتت عند التعرض للجو ولذلك يكون من الصعب نقله . يوجد الفحم دون البيتوميني فى الولايات المتحدة، روسيا، ألمانيا، كندا، استراليا، الهند..الخ.

الفحم دون البيتوميني به 70 – 78% كربون، 4.5 – 5.5% هيدروجين، حوالى 20% أكسجين. نسبة الرطوبة بعد التجفيف الهوائى هى 10 – 20%. المادة المتطايرة تكون 40% وأكثر. القيمة الحرارية من 6800 إلى 7600 كيلو كالورى/ الكيلو جرام. وهو يشتعل بسهولة ويستخدم فى إنتاج البخار وفى صناعة الوقود الغازى فى حالة انخفاض نسبة المحتوى من الكبريت.

الفحم البيتوميني : (Bituminous coal)

الفحم البيتوميني هو من أكثر أنواع الفحم انتشاراً. وهو ذو لون أسود وهش (Brittle) وهو يشتعل ويحترق سريعاً بلهب أصفر ودخان. وهو ذو محتوى منخفض من الرطوبة (أقل من 10%) والمحتوى من الكربون يتغير من 75 – 90% بينما المحتوى من المادة المتطايرة يكون من 20 – 45%. وطبقاً للمحتوى من المواد المتطايرة، فإنه يوصف بالفحم ذو المحتوى المتدنى أو المتوسط أو العالى من المواد

المتطايرة. قيمته الحرارية على أساس الخلو من المواد المعدنية تصل إلى 9000 كيلو كالورى/ الكيلو جرام. معظم أنواع فحم التكويك هى أساساً فحم بيتومينى. وهو يستخدم فى توليد الطاقة، صناعة الكوك، التغويز، التدفئة المنزلية.. الخ. الفحم البيتومينى غير المكوك يستخدم فى أغراض بخلاف صناعة الكوك والتى تحتاج إلى فحم التكويك.

التسمية بكلمة بيتومينى ربما تعود إلى حقيقة أنه يحترق بلهب أصفر ودخان يشبه لذلك للبيتومين وان الزفت (Pitch) الذى يتم الحصول عليه من قار الفحم هو ذو طبيعة بيتومينية.

الفحم البيتومينى أسود وعادة يكون فى طبقات رقيقة (Banded)، وهذه الطبقات الرقيقة تكون موازية لمستوى الطبقة الأساسية (Bedding). الفحم يتكسر على طول الوصلات الرأسية (شرائح) إلى قطع مستطيلة، عمودية، أو مكعبة. أحياناً يكون الكسر أو الصدع محارى الشكل (Conchoidal). يتغير البريق ما بين اللامع والداكن. الفحم البيتومينى أكثر كثافة وأكثر صلابة عن فحم اللجنيت والفحم دون البيتومينى ولا يتفتت إلى دقاق الفحم (Slacks) عند التعرض للجو.

الفحم البيتومينى يختلف كثيراً فى المكونات والخواص. الجفاف الهوائى للرطوبة يتغير ما بين 14 إلى 0.5%. على أساس الجفاف والخلو من المواد المعدنية، فإن المادة المتطايرة تتغير ما بين 45% إلى أن تنخفض إلى حوالى 20%، والكربون من أقل من 80% إلى حوالى 92%، الهيدروجين من 6 إلى 4%، الأكسجين من 15 إلى 0.5% والقيمة الحرارية من 7500 على 8900 كيلو كالورى/ الكيلو جرام، الأرقام التى ذكرت قد تتغير من منجم إلى آخر.

الفحم البيتومينى يستخدم فى الأفران المنزلية، وفى الغلايات، وفى القاطرات. الاستخدامات الأخرى هى الكربنة والتغويز (Carbonization and Gasification) حيث يتحول الفحم إلى الوقود الصلب (مثل الكوك وشبه الكوك)، والوقود الغازى (مثل غاز الاستصباح والغاز المائى)، والوقود السائل (وقود قطران الفحم). وهو كذلك مصدر لكيماويات كثيرة، الأسمدة، الوقود السائل المخلق.

الفحم شبه الأنثراثيت : (Semi-Anthracite coal)

تقع خواص الفحم شبه الأنثراثيت ما بين الفحم البيتومينى وفحم الأنثراثيت. وهو أكثر صلابة عن الفحم البيتومينى الناضج، ويحترق بسهولة أكثر من فحم الانثراثيت لإعطاء لهب قصير الذى يتغير من الأصفر على الأزرق. بعض خواص الفحم شبه الأنثراثيت هى:

الرطوبة، بالجفاف الهوائى = 1-2%

المادة المتطايرة = 10 – 15%

القيمة الحرارية = 8500- 9000 كيلو كالورى/ كيلو جرام.

فحم الأنثراثيت: (Anthracite coal)

فحم الأنثراثيت هو الفحم الأكثر نضجاً لذلك فإنه يكون ذو أعلا رتبة. هذا الفحم ذو المحتوى العالى من الكربون (85- 95%) وانخفاض المحتوى من المواد المتطايرة (أقل من 10%) وهو صلب، ولا يتكوك ويحترق بدون دخان بلهب قصير غير لامع مسبباً تسخين وتدفئة محلية كثيفة. وهو يحترق بصعوبة بسبب المحتوى المنخفض من المواد المتطايرة. القيمة الحرارية يمكن أن تصل إلى 8000-8500 كيلو كالورى/ الكيلو جرام والتى هى أقل قليلاً من تلك للفحم البيتومينى بسبب محتواه المنخفض من الهيدروجين.

له لمعان قريباً من المعدنى (Sub-Metallic luster) وحتى المظهر الجرافيتى.

وهو لا يلوث اليد رغم وجود بناء من طبقات رقيقة من الخام إلا أن ذلك ليس ملحوظاً باستمرار. فحم الأنثراثيت يتصف بالمحتوى المنخفض من المواد المتطايرة (3-10%) والمحتوى المرتفع من الكربون (أكثر من 92%). الرطوبة عند الجفاف الجوى هى 2-4%. المحتوى من الهيدروجين هو 2.8 -3.9% والقيمة الحرارية هى 8400 إلى 8700 كيلو كالورى/ الكيلو جرام، فحم الانثراثيت غير مكوك. رواسب الانثراثيت الهامة توجد فى جنوب ويلز فى المملكة المتحدة وفى ولاية بنسلفانيا فى الولايات المتحدة.

الاستخدامات الرئيسية لفحم الانثراثيت هى الغلايات، الأفران المنزلية والأفران الميتاليرجية. وهو يستخدم كذلك بكميات صغيرة فى شحنات أفران الكوك. عند التحميص فإنه ينتج الانثراثيت الحرارى (Thermo anthracite) الذى هو المادة الخام لصناعة أقطاب الكربون الكهربى.

الفحم الشمعى وفحم الوقاد : Cannel coal and bog head coal

كلا من الفحم الشمعى وفحم الوقاد (المستنقعات) هى أمثلة لفحم الحمأ العضوى (Sapropelic). طبقاً لطبيعتهما فإنهما لا يناسبان الدخول فى التسلسل: الفحم الحجرى

(المستنقعات) (Peat) ⟵ اللجنيت ⟵ البيتومينى ⟵ الانثراثيت الذى يكون الفحم الهيوميك (Humic coals). كلاً من فحم الهيوميك وفحمْ الحمأ العضوى من أصل نباتى،

الأول مشتق من النباتات العالية أما الآخر فإنه من الكائنات النباتية الصغيرة مثل الطحالب.

كلاً من الفحم الشمعى وشمع الوقاد (المستنقعات) له بريق معتم وينتج صدع محارى الشكل (Conchoidal fracture) وهم على حد ما فحم ممتلئ متماسك غير أجوف (Massive mass)، متين، غير شريطى. شظايا هذا الفحم يمكن حرقها باستخدام أعواد الثقاب. يرجع اسم الفحم الشمعى إلى كلمة "الشمع" نظراً لأنه يحترق بلهب طويل وثابت. الفحم الشمعى له لون أسود داكن بينما فحم الوقاد له لون يميل إلى البنى الداكن.

تلك الأنواع من الفحم بها مادة متطايرة عالية وهيدروجين عالى مقارنة بالمقابل من أنواع الفحم العادى اليهوميك (الدبالى). المحتوى العالى من الهيدروجين هو المسبب لارتفاع القيمة الحرارية وكذلك الإنتاج العالى لمنتجات القار عند درجة حرارة الكربنة المنخفضة.

جدول (2/3) مكونات وخواص الفحم الشمعى وفحم الوقاد

نوع الفحم	الجفاف الهوائى %		جفاف الفرن %				القيمة الحرارية كيلو كلورى/ الكيلو جرام
	رطوبة	رماد	مادة مت	C	H_2	O_2	
فحم الوقاد (مستنقعات)	8-4	38-5	90-65	79-72	10-6	15-8	9500-9000
فحم شمعى	5-2	40-2	56-45	84-75	10-6	12-5	9500-9000

عادة يوجد الفحم الشمعى وفحم الوقاد فى شرائح معزولة فى صخور عروق الفحم العادية. عند وجوده فى عروق منفصلة يكون ذلك لدرجة محدودة وسمك محدود.

قديماً استخدم الفحم الشمعى وفحم الوقاد فى المملكة المتحدة فى صناعة غاز الاستصباح (Town gas)، حيث الغاز المنتج له قوة إضاءة عالية. لقد كان مجئ الحارق ذو الرتينة المتوهج هو الذى أوقف استخدام هذا الفحم فى هذا الغرض.

دلالة مكونات الفحم :

1- الرطوبة : (Moisture)

عموماً المحتوى العالى من الرطوبة فى الفحم غير مرغوب فيه ذلك لأنه:

- يقلل القيمة الحرارية للوقود.
- يزيد من استهلاك الفحم لأغراض التسخين.
- زيادة زمن التسخين.

- هناك مقابل مادى عند شراء الفحم ونقله.

ولكن توجد حالات معينة حيث يتم إضافة الرطوبة أو أن تكون مطلوبة إلى حد ما مثل:

- الحد من الغبار عند التداول للتحميل والتفريغ والنقل وشحن الفحم فى الفرن عندما يكون رطباً.
- الرطوبة يحدث لها تحلل ماص للحرارة والذى يقلل درجة حرارة طبقة الفحم الساخن (أما عند حرقه على الشبكة الحديدية، أو عند تصنيع غاز الاستصباح) وبذا يمنع حدوث انصهار الفحم أو تكوين مخلفات الفحم (clinker) والذى يعيق مرور الهواء.
- أحياناً يتم رش المياه على تراب الفحم الموجود فى فرن الكوك. وهذا بصرف النظر عن مقاومة مشاكل الغبار أثناء شحن الفحم للمساعدة فى حماية الميثان. والهيدروكربونات الأخرى الموجودة فى غاز فرن الكوك من التكسير فى وجود الكوك الساخن وجدران الفرن الساخنة. بسبب حدوث تحلل ماص للحرارة (Endothermic) لخفض درجة حرارة غاز فحم الكوك وكذلك كتلة الكوك بما يسبب عدم انصهاره (الذى يسمى التحول إلى الجرافيت– Graphitiztion).

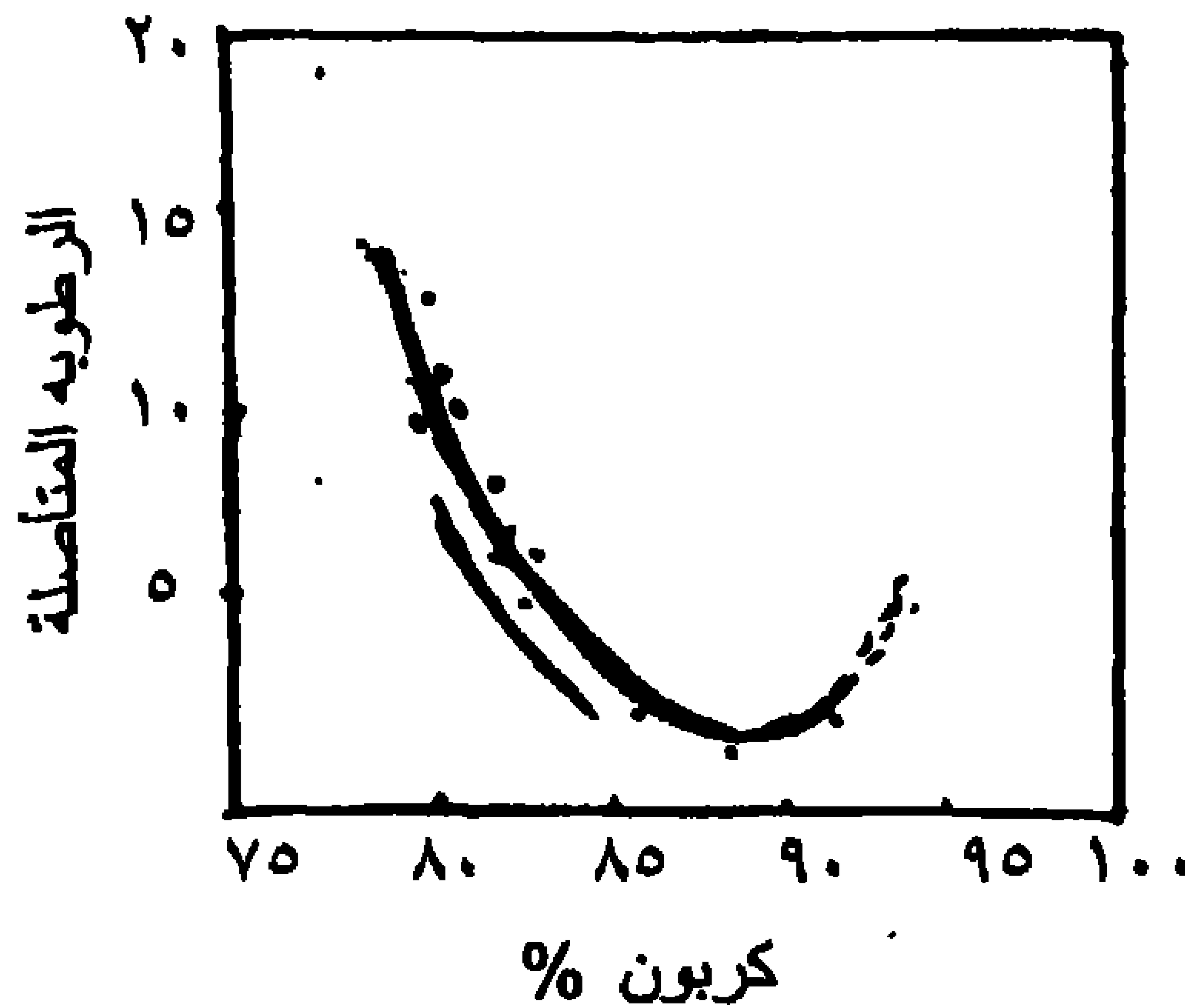
الفحم/ الكوك يمتص الرطوبة عند المطر، عند غسيل الفحم أو عند تبريد الكوك.

طبقاً لطبيعته وأصله وأماكن وجوده فإن الفحم دائماً يكون مصاحباً للرطوبة. عند تعرض الفحم الرطب إلى الجو فإن الرطوبة الخارجية تتبخر ولكن الفحم الجاف ظاهرياً لا يزال محتوياً على بعض الرطوبة والتى يمكن إزالتها بالتسخين عند درجة حرارة أعلا من 100°م. الرطوبة الخارجية تسمى كذلك الرطوبة الحرة أو بالمصادفة بينما الرطوبة الداخلية تسمى الرطوبة ذات الجفاف الهوائى أو رطوبة الاتزان أو الرطوبة الممتصة والتى يتم الاحتفاظ بها (Hygyroscopic moisture). كمية الرطوبة الخارجية تتوقف أساساً على طريقة الحدوث وتداول الفحم ولكن رطوبة الجفاف الهوائى تكون مرتبطة بطبيعة الامتصاص الداخلى للرطوبة فى الفحم.

يتم تعيين الرطوبة بالجفاف الهوائى بملاحظة الفقد فى الوزن لعينة الفحم عند التسخين حتى 105°م. فى حالة الفحم الحجرى (peat)، وفحم اللجنيت والذى يبدأ التحلل عند درجة حرارة منخفضة (أقل من 105°م)، هذه الطريقة غير قابلة للتطبيق حيث تطبق طريقة دين، ستارك (Dean and Stark) حيث يتم تسخين الفحم مع زيادة من التولوين عند تقطير الرطوبة إلى أعلا فى شكل مزيج ثابت درجة الغليان

(Azeotrope) مع التولوين عند 84°م، يتم تكثيف الأبخرة وفصلها إلى طبقتين. يتم عندئذ قراءة كمية المياه فى المستقبل المدرج.

المحتوى من رطوبة الجفاف الهوائى للفحم يقل مع زيادة الرتبة من مقدار 25% للجنيت إلى أدنى قيمة 0.5% للفحم البيتومينى ذو المواد المتطايرة المنخفضة (15%). ولكن القيمة تزداد إلى حوالى 3% للفحم الأنثراثيت. فى حالة الفحم ذو محتوى من الرطوبة أعلا من 3%، فإن ذلك مقياس مفيد للرتبة وبالتالى لأنواع أخرى موضحة بالرتبة. شكل (رقم 1) الرطوبة المتأصلة ونسبة الكربون



شكل رقم (1) الرطوبة المتأصلة ونسبة الكربون

عند تعرض الفحم لجو من الرطوبة الزائدة عند ثبات درجة الحرارة، فإنه يمتص الرطوبة أكثر وأكثر، كمية الرطوبة التى تعلق بالفحم عند جو مشبع تقريباً (96-99% رطوبة نسبية) يسمى الرطوبة القريبة من التشبع أو طاقة الرطوبة أو طبقة الرطوبة. وهذا يعتبر أفضل قياس مقارنة برطوبة الجفاف الهوائى لتعيين رتبة الفحم البيتومينى ذو المحتوى العالى من المواد المتطايرة، الفحم دون البيتومينى، فحم اللجنيت، ويعمل كمعيار فى بعض نظم التصنيف.

2. المادة المتطايرة : (VOLATILE MATTER)

غازات معينة مثل CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 , O_2 وهيدروكربونات ..الخ توجد فى الفحم والتى تخرج منه عند التسخين. هذه تسمى المادة المتطايرة للفحم. الفحم ذو المحتوى العالى من المادة المتطايرة.

- يحترق بسهولة أى أن درجة حرارة اشتعاله منخفضة.

- يحترق بلهب طويل أصفر مدخن.
- ذو قيمة حرارية أقل.
- سوف يعطى كمية أكبر من غاز فرن التكويك عند التسخين بمعزل عن الهواء.
- يحتاج إلى فرن حجمه أكبر ليحترق.
- ميل أعلا للامساك باللهب (بسبب الأكسدة المنتجة للحرارة عند درجة الحـــرارة المنخفضة) عند التخزين فى الفضاء المكشوف.

المادة المتطايرة لا تتضمن رطوبة الفحم ولكنها تحتوى الماء الذى يتكـــون مـــن الهيدروجين والأكسجين للفحم عند تحلله. عند تقدير المادة المتطـــايرة علـــى أســـاس الجفاف الهوائى، فإنها تشمل كذلك جزء من المادة المعدنية التى تنطلـــق فـــى الحالـــة الغازية أو فى شكل بخار. ولكن على أساس الجفاف التام فإن التقييم يمثل المنتجـــات المتطايرة من الكتلة العضوية.

كلما زادت المادة المتطايرة كلما قل الكربون المثبت.

مع الزيادة فى نضج أو رتبة الفحم، فإن مادته المتطايرة تنخفض. ولكن، عند قيمة أعلا من القيمة الحدية (32 – 33% من الجفاف) هذه العلاقة لا تنطبق.

مختلف المكونات الميكرونية لنفس نوع الفحم تنتج كميات مختلفـــة مـــن المـــادة المتطايرة.

طبيعة المتبقى بعد اختبار المادة المتطايرة يدون كمقياس تقريبى لخاصية التكويك للفحم.

3- الرمـــاد : ASH

الرماد هو ناتج الحرق للمواد المعدنية الموجودة فى الفحم. وهو يشمل أساساً كـــلاً من السليكا (SiO_2) الألومينا (Al_2O_3)، أكسيد الحديديك، مع كميات مختلفة من أكاســـيد أخرى مثل CaO , MgO , Na_2O ..الخ. المحتوى العالى من الرماد فى الفحم عمومـــاً يكون غير مرغوب فيه.

الفحم ذو المحتوى العالى من الرماد يكون:

أكثر قوة وأكثر صلابة.

له قيمة حرارية منخفضة.

ينتج خبث أكثر (ملوثات) فى الفرن العالى عند استخدامه فى إنتاج الكوك.

ينخفض المحتوى من الرماد فى الفحم عند غسيله.

الفحم يحتوى مواد معدنية غير عضوية والتى تتحول إلى الرماد بالتفاعلات الكيميائية أثناء احتراق الفحم. لذلك فإن كلاً من الرماد والمادة المعدنية فى الفحم ليسا واحداً.

المادة المعدنية فى الفحم تسمى متأصلة (Inherent) أو دخيلة (Extraneous). المادة الغير عضوية للمادة النباتية الأصلية هى السبب فى المادة المعدنية المتأصلة. المادة المعدنية الدخيلة ترجع إلى المواد المصاحبة لتحلل المادة النباتية أثناء تحولها إلى الفحم، وكذلك بسبب الاختلاط مع الصخور والملوثات أثناء عملية الاستخراج والتداول للفحم. النوع الأول من المواد المعدنية الدخيلة يكون فى حالة دقيقة ومصاحب ملتصقاً مع الكتلة العضوية للفحم. لذلك، فإن هناك صعوبة فى إزالة هذا من الفحم بالطرق الميكانيكية. النوع الثانى من المادة المعدنية الدخيلة هو أكثر قابلية لطرق نظافة الفحم. محتوى المادة المعدنية المتأصلة يكون منخفضاً (حوالى 2 – 3% أو أقل) فى كل الفحم.

معظم المادة المعدنية فى الفحم تعود إلى الطفل أو المحار المكون من سليكات الألومينا بمختلف المكونات. مكون آخر يمكن أن يكون الكالسيت (كربونات الكالسيوم) والبيريت. عند احتراق الفحم فإن المحار والطفل والمواد المعدنية الأخرى الحاملة للماء تفقد ماء التميؤ بينما الكبريتيدات والكبريتات والكربونات عادة يحدث لها تحلل أو أكسدة، حيث النتيجة فقد فى الوزن، لذلك فإن رماد الفحم يكون دائماً أقل من محتوى المادة المعدنية.

رماد الفحم يتكون أساساً من السليكا، الألومينا، أكسيد الحديد، الجير. عند التسخين فإن رماد الفحم لا ينصهر عند أى درجة حرارة، ولكن يبدأ فى الليونة عند درجة حرارة منخفضة عن تلك التى عندها يصير منصهر وينساب. المحتوى العالى من الألومينا يجعل الرماد مقاوم للحرارة، بينما الجير وأكسيد المغنسيوم، وأكاسيد الحديد والأكاسيد لها تأثير خفض درجة حرارة الانصهار (Flux) حيث ينصهر الرماد عند درجة حرارة منخفضة (قد تكون درجة حرارة الانصهار فى بعض الأنواع 1400 °م). كمية المادة المعدنية أو الرماد ليس لها علاقة برتبة أو نضوج الفحم. من بين مكونات الفحم، المزجج (Vitrain) ذو محتوى منخفض من الرماد (1–2%)، الفحم الحجرى نصف لامع (Clarian) ذو محتوى (3–5%)، حزام الحبيبات الفحمية (Fusian) به محتوى عالى جداً من الرماد.

المادة المعدنية تخلق مشاكل كثيرة عند الاستخدام الكفؤ للفحم. فى مصبعة شبكة الفرن الحديدية يمكن للرماد أن يعيق مرور الهواء وانخفاض معدل الاحتراق. المحتوى العالى من الرماد يؤدى إلى الفقد الكبير فى الحرارة، الفقد فى الكربون وزيادة مخلفات احتراق الفحم (Clinkering). 1% زيادة فى رماد الفحم يعادل 0.4- هبوط فى كفاءة الغلاية. لذلك فإن المحتوى العالى من الرماد يكون ضاراً وغير مرغوب فيه. مشاكل تكون مخلفات احتراق الفحم تعود إلى انخفاض درجات حرارة الانصهار. على الجانب الآخر فإن الفحم الذى يحتوى على مواد حرارية يمثل مشكلة حيث يزال الرماد فى الحالة المنصهرة. الرماد الغير مكون لمخلفات احتراق الفحم يحتوى على أكثر من 45% سليكا، 35% ألومينا، وأقل من 15% أكسيد حديديك، 10% أكسيد كالسيوم.

رماد الفحم يمكن استخدامه فى استخلاص عناصر نادرة ثمينة مثل عنصر الجيرمانيوم (Germanium)..الخ.

الرماد المتطاير (Fly-ash) الناتج من محطات الطاقة الحرارية التى تعمل بالفحم يستفاد به فى إنتاج الأسمنت، الطوب الخرسانى كمادة ملء وكركام خفيف الوزن.

يتم تعيين الرماد فى الفحم معملياً بالحرق الكامل للفحم. محتوى الفحم من المادة المعدنية يتحدد بطريقة (Radmacher) التى تتكون من إذابة المواد المعدنية بالمعالجة بخافض الهيدروفلوريك وحامض الهيدروكلوريك وإيجاد الفقد فى الوزن.

المعادلة المستخدمة لحساب المحتوى من المادة المعدنية (Mineral Matter) من قيم الرماد هى : المادة المعدنية = 1.08 × الرماد + 0.55 كبريت

المعادلة المبسطة هى $MM = 1.1\ A$

حيث تفترض المعادلة أن الفرق فى أوزان المادة المعدنية والرماد يعود إلى مياه التميؤ والتى تقدر بـ 10% من قيمة الرماد (0.1A)

المعادلة هى مادة معدنية (MM) = 1.1 رماد (A).

الكربون المثبت : (FIXED CARBON)

الكربون المثبت هو الكربون النقى الموجود فى الفحم. كلما زاد الكربون المثبت فى الفحم كلما زادت قيمته الحرارية.

فى فحم الانثراثيت تكون المادة المتطايرة صغيرة جداً وقيم الكربون المثبت والكربون الكلى يكونا متساويين. فى أنواع أخرى من الفحم يكون الكربون المثبت أقل

من الكربون الكلى. المحتوى من الكربون يتحدد بطريقة (Liebig's) وذلك بالحرق الكامل للفحم فى تيار من الأكسجين النقى وإيجاد كمية ثانى أكسيد الكربون الناتج. يزداد محتوى الفحم من الكربون مع زيادة رتبته.

الكربون الكلى: (TOTAL CARBON)

الكربون الكلى يعنى الكربون المثبت زائد الكربون الموجود فى المواد المتطايرة مثل CH_4 , CO_2 , CO الهيدروكربونات..الخ. الكربون الكلى دائماً يزيد عن الكربون المثبت فى أى نوع من الفحم. زيادة الكربون الكلى فى الفحم يعنى زيادة قيمته الحرارية.

الهيدروجين : (HYDROGEN)

الهيدروجين يزيد القيمة الحرارية للفحم. وهو مرتبط بالمادة المتطايرة للفحم. كذلك، فإن نسبة (NH_3) فى غاز فرن التكويك تزيد إذا كان الفحم الذى استخرجت منه (NH_3) يحتوى على (H_2) زائد. هذه (NH_3) يتم استعادتها فى شكل SO_4 $(NH_4)_2$ بتفاعل NH_3 مع H_2SO_4 والذى هو سماد عالى القيمة.

جزء من هيدروجين الفحم يظل كما هو فى غاز فرن التكويك وهذا يزيد من قيمته الحرارية. كذلك، فى حالة إزالة الهيدروجين من غاز فرن التكويك فإن ذلك يتم لإنتاج (NH_3) المستخدم فى إنتاج السماد النيتروجينى.

محتوى الهيدروجين فى الفحم يتغير ما بين فحم المستنقعات (Pear) إلى فحم الانثراثيت من 4.5 إلى 6.5% وليس له علاقة بالرتبة. ما بعد المرحلة البيتومينية، ينخفض المحتوى من الهيدروجين بشدة إلى مقدار 1-2% فى فحم الأنثراثيت. كذلك فإن الفحم الشمعى وفحم الوقاد به محتوى عالى من الهيدروجين.

النيتروجين : (NITROGEN)

يوجد النيتروجين فى الفحم بنسبة 1-3% ويأتى من المادة البروتينية الموجودة فى المادة النباتية. وجود النيتروجين الخامل يقلل القيمة الحرارية للفحم. ولكن فى حالة كربنة الفحم (أى تسخينه فى معزل عن الهواء)، فإن محتواه من النيتروجين والهيدروجين يتحدا معاً حيث ينتج (NH_3) والتى يتم تحويلها إلى $(NH_4)_2SO_4$ الذى هو سماد جيد. نسبة النيتروجين الذى يستخلص تنخفض مع درجة نضوج الفحم.

المحتوى من النيتروجين لا يحمل أى علاقة برتبة الفحم. فى معظم أنواع الفحم تكون نسبته من 1-2%. كذلك توجد القيم المنخفضة حتى 0.5% والمرتفعة حتى

2.5%. النيتروجين فى الفحم فى صناعات الكربنة حيث يستعاد جزء منه كمنتج ثانوى ثمين مثل الأمونيا، وكبريتات الأمونيا، وقلويات البيريدين (Pyridine bases)، المستخدم كمذيب أروماتي.

الكبريت : (SULPHUR)

رغم أن وجود الكبريت غالباً فى شكل الكبريتيد (Sulphides) بما يزيد من القيمة الحرارية للفحم ولكن له تأثيرات غير مرغوبة. ناتج الأكسدة للكبريت (مثل SO_3 , SO_2 ..الخ) خاصة فىوجود الرطوبة تسبب التآكل للمعدة كما تسبب تلوث جوى. الكبريت غير مرغوب فيه فى الفحم الميتاليرجى المستخدم فى صناعة الحديد والصلب نظراً لأن له تأثير ضار على خواص الحديد والصلب. فهو يسبب القصافة للصلب (Shortness of steel) ويسبب تشقق سطح الصلب أثناء عملية الدرفلة على الساخن. الكبريت يوجد عادة فى الفحم فى ثلاث أشكال وهى فى شكل البيريت، وفى شكل الكبريتات وفى المكون العضوى ولكن ثبت وجوده كذلك فى شكل الكبريتيد (Sulphides) وفى شكل الكبريت الحر.

الكبريت الكلى يتم تعيينه بطريقة (Eschka) أو بطريقة القنبلة (Bomb). فى الطريقة الأولى يتحول المحتوى الكلى من الكبريت إلى الكبريتات المذابة بتسخين الفحم بخليط مؤكسد من أكسيد المغنسيوم وكربونات الصوديوم ثم يتم تقدير الكبريتات. فى طريقة القنبلة يتم كذلك تحويل الكبريت الكلى إلى شكل الكبريتات أثناء تعيين القيمة الحرارية فى مقياس السعر الحرارى بطريقة القنبلة (Bomb calorimeter). الكبريت البيريتي والكبريتات فى الفحم يتم تعيينهما بالطرق العادية للتحليل الكيميائى ثم يتم حساب الكبريت العضوى بطرح الكبريت الغير عضوى من الكبريت الكلى.

الفحم فى معظم دول العالم يحتوى على الكبريت ما بين 1-3%، كذلك توجد مقادير أعلا وأقل.

محتوى الفحم من الكبريت ليس له علاقة لرتبته أو تكوينه. رغم أن عنصر الكبريت، الكبريتيد، البيريت والشكل العضوى للكبريت تساهم فى القيمة الحرارية للفحم إلا أنه مكون غير مرغوب فيه.

الأكسجين: (OXYGEN)

كلما انخفضت نسبة الأكسجين فى الفحم كلما كانت نوعية الفحم أفضل ذلك لأنه يقلل من قيمته الحرارية. فهو يقل من اللجنيت إلى الأنثراثيت وذلك مع زيادة نضج

الفحم. مع زيادة محتوى الفحم من الأكسجين، فإن قدرته على حجز الرطوبة تزداد وتنخفض قوة التكويك.

محتوى الفحم من الأكسجين له علاقة وثيقة بالرتبة. حيث كلما قل المحتوى من الأكسجين كلما زادت رتبة الفحم.

الفوسفور: (PHOSPHORUS)

الفوسفور غير مرغوب فيه فى الفحم الميتاليرجى ذلك لتأثيره الضار على خواص المعدن مسبباً قصافة الصلب أى تشقق سطح الصلب عند الدرفلة على البارد.

يوجد الفوسفور بكميات صغيرة فى الفحم والتى تصل إلى 0.15% حيث لا تسبب أى مشاكل عند الاستخدام فى صناعة الحديد والصلب وقد تصل نسبته إلى اقل من 0.01%.

الكلور: (CHLORINE)

يوجد الكلور أساساً فى الفحم فى شكل الكلوريدات. وهو يقلل نقطة الانصهار لرماد الفحم. ويزال بنسبة كبيرة أثناء غسيل الفحم.

الفصل الثالث

علم وصف الفحم وتصنيفه

(Petrography of Coal)

3

الفحم هو صخر رسوبى غير متجانس ويحتوى على أنواع كثيرة من المركبات العضوية والغير عضوية موزعة فى طبقات وشرائط موازية لمستوى الأساس لعرق الفحم.

عدم تجانس عرق الفحم معروف مجهرياً. علم وصف الصخر وتصنيفه (Petrography) هو دراسة المكون المعدنى المفرد لكتلة الصخر أو الفحم بالطرق البصرية.

كل الجهود للعزل الكامل والتعرف على المركبات العضوية للفحم لم تنجح. لذلك فإن مكونات الفحم يتم دراستها بالطرق الغير مباشرة.

الفحم يبدو متغاير الخواص (Heterogeneous) حتى بالنسبة للعين المجردة. بالنسبة لمعظم الفحم تبدو الاختلافات فى قوام ونسيج الفحم، بعض الشرائط تكون لامعة والبعض الآخر يكون ذو مظهر معتم. تلك الاختلافات تلاحظ غالباً فى الفحم البيتومينى ولكن يمكن تتبعها من الفحم دون البيتومينى، وفى بعض اللجنيت، ولدرجة أقل فى فحم الأنثراثيت. التغير فى خواص الفحم يلاحظ أكثر تحت المجهر القوى. الجزء المتجانس ظاهرياً للفحم وجد أنه يتكون من مكونات محددة يمكن التعرف عليها مجهرياً.

علم وصف الفحم وتصنيفه هو دراسة مكونات الفحم بالملاحظة البصرية، باستخدام أو بدون استخدام المجهر. المكونات التى يتم التعرف عليها بالعين المجردة تسمى المكونات التى ترى بالعين (Macroscopic). بالمثل الدراسة المجهرية للتعرف على المكونات باستخدام المجهر (Microscopic).

توجد أربعة أنواع من المكونات فى الفحم التى ترى بالعين وهى :

- الفحم الحجرى البراق (Vitrain).
- الفحم الحجرى نصف براق (Clarian).
- حزم من الحبيبات الفحمية (Durain).

- الفحم المنمق (Fussain).

تلك المصطلحات تعود إلى حفرة المنجم لاستخراج الفحم (Stopes). طبقاً لمصطلح (Ghiessen)، فإن تلك المكونات تقابل (Anthraxylon)، , Fussian Opaqueattritus , Translucent Attritus على التوالى. وصف وتصنيف مكونات الفحم (مثل الفحم الحجرى البراق، الفحم الحجرى نصف لامع، حزم الحبيبات الفحمية، حبيبات الفحم الطرى) والتى تكون فى شكل طبقات ويمكن ملاحظتها بالعين المجردة وسيتم وصفها كالآتى :

1- الفحم الحجرى البراق (Vitrain)

الشريط الأسود الرقيق الأسود من الفحم هو الفحم الحجرى البراق أو (Anthraxylon). وهو ينكسر فى شكل صدع محارى الشكل (Conchordially fractures). وهو مشتق من النباتات الخشبية، الأنسجة ومحاط بطبقة أرضية معتمة. وهو يتكوك فى الطبيعة ومسئول عن الشريط اللامع الأسود الفحم البيتومينى.

2- الفحم الحجرى نصف البراق : Clarain

وهو طبقة حريرية، لامعة، ضيقة خلال الفحم. ويحتوى الكثير من المخلفات النباتية مقارنة بالفحم الحجرى اللامع وهو أكثر أنواع الفحم الأربعة شيوعاً. وهو ليس شديد اللمعان ويتفتت بطريقة غير منتظمة.

3- فحم حزم الحبيبات الفحمية : (Durain)

وهو أكثر عتامة وأكثر ميولاً للون الرمادى وأكثر صلابة، ويتكسر بغير انتظام. وهو محمل بكم كبير من المخلفات النباتية ويفترض أنه مكون من الغرين أو الطمى من الحبيبات الصغيرة للمادة النباتية.

4- الفحم المنمق: (Fussain)

وهو فحم فى شكل مسحوق لين يوجد فى عروق رقيقة بين أشرطة من أنواع أخرى. وهو سهل التفتت، يشبه مادة الفحم النباتى والتى تحدث أوساخ فى اليد عند لمس الفحم. وهو لا يتكوك (Non-coking) ولكن عند وجود دقائق بنسبة صغيرة فى شحنة الفحم فإنها تساعد فى زيادة قوة الكوك المنتج عندئذ. المحتوى من الكربون المثبت أعلا والمحتوى من المادة المتطايرة أقل فى هذا الفحم مقارنة بباقى مكونات الحزم الأخرى.

فى عرق من الفحم، فإن 50% من العرق يمكن أن يكون من الفحم الحجرى النصف براق (Clarain)، 15-30% من حزم الحبيبات الفحمية (Durain)، 10-15% من الفحم الحجرى اللامع (Vitrain)، 1-2% من الفحم المنمق (Fussain).

نموذج لتحليل وخواص فحم بيتومينى متوسط التطاير موضح فى الجدول التالى:

جدول (3/1)

التحليل %	الفحم الحجرى البراق	الفحم الحجرى نصف براق	فحم حزم الحبيبات الفحمية	الفحم المنمق
1	1	3	4	5
تقريبى رطوبة (جفاف هوائى)	1.7	1.4	1.2	0.9
مادة متطايرة	34.6	37.6	32.2	19.1
رماد	0.6	3.5	4.6	9.6
تحليل كلى				
الكربون (خالى من الرماد)	84.4	82.2	85.8	88.7
الهيدروجين (خالى من الرماد)	5.4	5.7	5.3	4.0
الكبريت (خالى من الرماد)	1.0	2.3	0.9	1.0
النتروجين (خالى من الرماد)	1.5	1.9	1.4	0.7
الأكسجين (خالى من الرماد)	7.7	7.9	6.6	5.6
القيمة الحرارية كيلو كالورى/ الكيلو جرام	8216.6	8216.6	8388.8	8244.4
القدرة على التكويك (بوتقة)	كوك منتفخ	كوك منتفخ	كوك غير منتفخ	غير مكوك

عند الدراسة المجهرية وجد أن المكونات الشريطية للفحم تتكون من كينونة نبات يمكن التعرف عليه يسمى (Phyterals) أى من أصل نباتى. أنواع الفحم الأربعة مكونة من العديد من المكونات من دقائق عضوية الفحم البنية. حزم فحم الحبيبات (Durain) كمثال يشمل العديد من تلك الدقائق مثل (Vitrnite)، (semi- (micrinite) , (Cutinite0 , fussinite).. الخ. والتى يمكن تمييزها بمختلف الخواص البصرية.

الفصل الرابع

غسيل الفحم

(Washing of Coal)

4

معظم الفحم عند خروجه من المنجم يحتوى على ملوثات مصاحبة له والتى يلـزم إزالتها قبل استخدام الفحم. تزال الملوثات من الفحم بالغسيل. الفحم يحتوى على نوعين من الملوثات:

الملوثات المثبتة أو المتأصلة الملازمة :

وهذه مشتقة من النبات المكون للفحم والتى لا يمكن إزالتها من الفحـم بالغسيل (عملية جديدة وهى استخدام زيت البترول لغسيل الفحم).

الملوثات الحرة:

وهذه الملوثات تكون ملتصقة على سطح الفحم وتشمل أساساً جسيمات صـخرية وأوساخ والتى يمكن إزالتها من الفحم بالغسيل.

طبيعة الملوثات الموجودة فى الفحم هى من ثمانية أنواع:

- مخلفات المادة العضوية للنبات المكون للفحم.
- مادة معدنية دفعت نحو الكتلة المكونة للفحم أثناء فترة تكوينة.
- البيريت (FeS_2) الذى يتكون بتفاعل كبريتات الحديد مع المادة المكونة للفحم.
- المواد الرسوبية أثناء فترة تكوين الفحم.
- الرواسب المكونة خلال مستويات التوطين والتأسيس.
- الرواسب الملحية.
- الطفل، المحار، ..الخ من التربة السفلية والعلية.
- الرطوبة.

الهدف من غسيل الفحم :

خفض المحتوى من الرماد.

خفض المحتوى من الكبريت والفوسفور المفسد للفحم الميتاليرجى.

زيادة القيمة الحرارية.

تحسين خواص التكويك

زيادة نقطة الانصهار للرماد بإزالة الكلوريدات القلوية (المسئولة عن خفض نقطة الانصهار).

خفض الاستعداد لتكوين خبث مخلفات الاحتراق (Clinikering).

زيادة الكفاءة فى الاستخدام.

أنواع عمليات الغسيل للفحم:

وهذه طبقاً للثلاثة أنواع التالية:

1- الفصل بالجاذبية:

أ- الطريقة الرطبة :

* مغسلة الغسيل.
* غربال، هزاز آلى لتركيز الخامات (Tigs)
* التصنيف بالتيار الصاعد
* منضدة هزازة، مخددة طوليا وأفقيا لفصل الخامات وتسمى (Wilfley table).

ب- الطريقة الجافة:

* الغربال الهزاز الآلى لفصل الخامات.
* المنضدة الهزازة.

2- طرق الطفو والرسوب:

المواد الصلبة الدقيقة – الرمل

الطفو بالماء – الماجنيتيت ومواد أخرى.

الطفو بالرغاوى

معظم الفحم يتم تنظيفه بالطريقة الجافة.

جدول (4/1) مظاهر وحدات تنظيف الفحم

مجال القطر لكفاءة المعالجة للفحم		مجال الكثافة النسبية.	ملاحظـات
العملية	مليمتر		
* استخدام مجال كثيف وحدة الفصل بالمجال الكثيف سيكلون المجال الكثيف	6-200 12.5 -0.5	1.8 – 1.3 1.8-1.25	مناسب لأى فحم صعب الفصل ولكن الفصل المسبق أساسى.
استخدام الماء فقط الهزاز الآلى (Baum type)	0.5- 150	2- 1.55	مناسب للفحم الغير مدرج
الهزاز الآلى (نوع الفلدسبار)	0.5- 12.5	2 – 55ز1	
المنضدة الهزازة (رطبة)	0.25 -0.6	2 - 1.55	مناسب لسهولة إزالة المواد الدقيقة من الفحم يوفر كفاءة
عملية عدم استخدام الجاذبية الطفو بالرغاوى	0.5 – صفر	–	مناسب للردغة
التكتل بالزيت		.	مناسـب لإزالـة الرمـاد والأوساخ الملتصقة بالفحم

طرق الغسيل التجارية:

طبقاً للخواص الطبيعية للفحم النقى والمادة المعدنية. أقـصى العمليـات تـستخدم الإختلاف فى جاذبيتها النوعية والقابلية للبلل (Wettability). الجاذبية النوعيـة التـى عندها يتم نظافة الفحم تتعين من بيان القابلية للغسيل والاعتبارات الاقتصادية. سهولة الغسيل عند جاذبية الفصل هذه يتم الحكم عليها من كمية مادة الجاذبية القريبة الموجودة فى الفحم، والتى تعرف بنسبة الفحم التى سوف تطفو فى المجال خـلال 0.1 جاذبيـة نوعية لقيمة الفصل. كبر كمية مادة الجاذبية القريبة، تعنى زيـادة صـعوبة عمليـة النظافة، والعكس صحيح.

معامل الاحتكاك، والقابلية للبلل (Wettability) والارتـداد لمرونتـه (Resilience) تستخدم في قليل من عمليات الغسيل التجارية. بعض طرق تحضير الفحـم اقترحـت كذلك على أساس الخواص البصرية والكهربية. حجم وشكل الحبيبات الصلبة يؤثر فى كل عمليات نظافة الفحم إلى حد كبير أو قليل.

العمليات تسمى الجافة والرطبة طبقاً لمجال استخدام نظافة الفحم

العمليات	أساس الفصل
العمليات الجافة	
المنضدة الهوائية	الكثافة والاحتكاك.
عمليات الهواء – الرمل	الكثافة والاحتكاك.
عمليات (Berris ford)	الكثافة ومرونة الارتداد
العمليات الرطبة	
الفصل فى المجال الكثيف/ الثقيل	الكثافة ، الشكل والحجم
جهاز الغسيل الهزاز (Jig)	الكثافة، الشكل والحجم
حوض الغسيل	الكثافة ، الشكل والحجم
منضدة التركيز (منضدة wilfley)	الكثافة والاحتكاك
حوض التكثيف المحيطى	الكثافة، الشكل، الحجم
عملية الطفو بالرغاوى	القابلية للبلل والكثافة

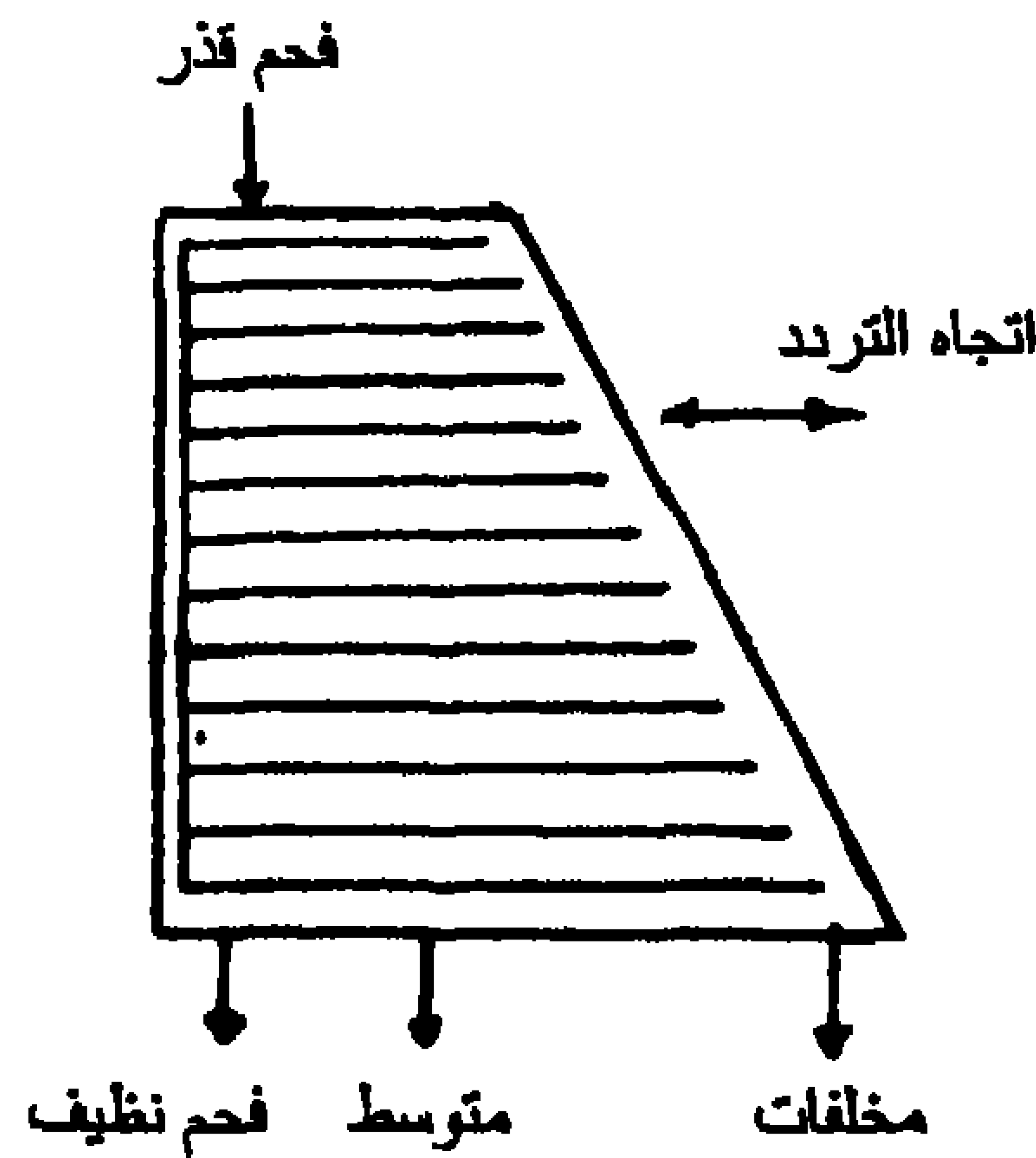
وصف عمليات الغسيل :

1- العمليات الجافة :

أ- المنضدة الهوائية : شكل (رقم 2)

المنضدة الهوائية هى منضدة مائلة مثقبة ومحززه وسريعة التردد (Reciprocating) يتم التغذية بالفحم من الجانب العلوى للمنضدة والذى يميل عرضياً. يتم إعطاء المنضدة حركة ترددية ويتم دفع الهواء خلال المنضدة. (حيث يستخدم الهواء للفصل فإنها تسمى العملية الهوائية). ينتشر الفحم على المنضدة حيث ينفصل إلى الفحم النظيف والمخلفات تحت تأثير الأداء المشترك لتدفق الهواء، الحركة الترددية ومقاومة احتكاك المنضدة.

يتم حجز المخلفات الثقيلة فى التحزيزات وينقل إلى نهاية المنضدة. الفحم النظيف يمر فوق التحزيزات ويتحرك نحو الجانب السفلى للمنضدة. الفحم النظيف والمتوسط والمخلفات عديمة القيمة يتم تجميعها فى أوعية استقبال منفصلة.



شكل رقم (2) المنضدة الهوائية

ب- عملية الهواء - الرمل : (Air – Sand)

عالق الرمل فى الهواء والذى له جاذبية نوعية معينة مناسبه يستخدم كوسيط لغسيل الفحم حيث يطفو الفحم وترسب القاذورات.

جـ- عملية (Berris ford)

وهذه مبنية على الاختلاف فى الرجوعية (الارتداد) للفحم النظيف والأوساخ. يتم إسقاط شحنة الفحم على سطح مائل محتوياً فتحة ذات عرض محدد. يطفو الفحم النظيف ويسقط على المستقبل بينما القاذورات تسقط خلال الفتحة.

د- مميزات العمليات الجافة:

* عدم وجود تكاليف لتجفيف الفحم الرطب.
* لا توجد مشاكل للتخلص من ردغة المياه والأتربة الدقيقة.

هـ- عيوب العملية الجافة:

* يجب أن يكون حجم حبيبات الفحم قريبه من بعضها وإلا فإن عمل الفصل ستكون ضعيفة.
* الفحم الذى يصعب غسيله لا يمكن نظافته جيداً.

2- العمليات الرطبة :

أ- عازل المجال الكثيف أو المتوسط :

عمليات المجال الكثيف المختلفة هى للاستخدام على المستوى الكبير لاختبار الطفو والرسوب. أساساً توجد عمليتين تحت هذا العنوان.

1. عملية الفرصة باستخدام الحمام العميق.

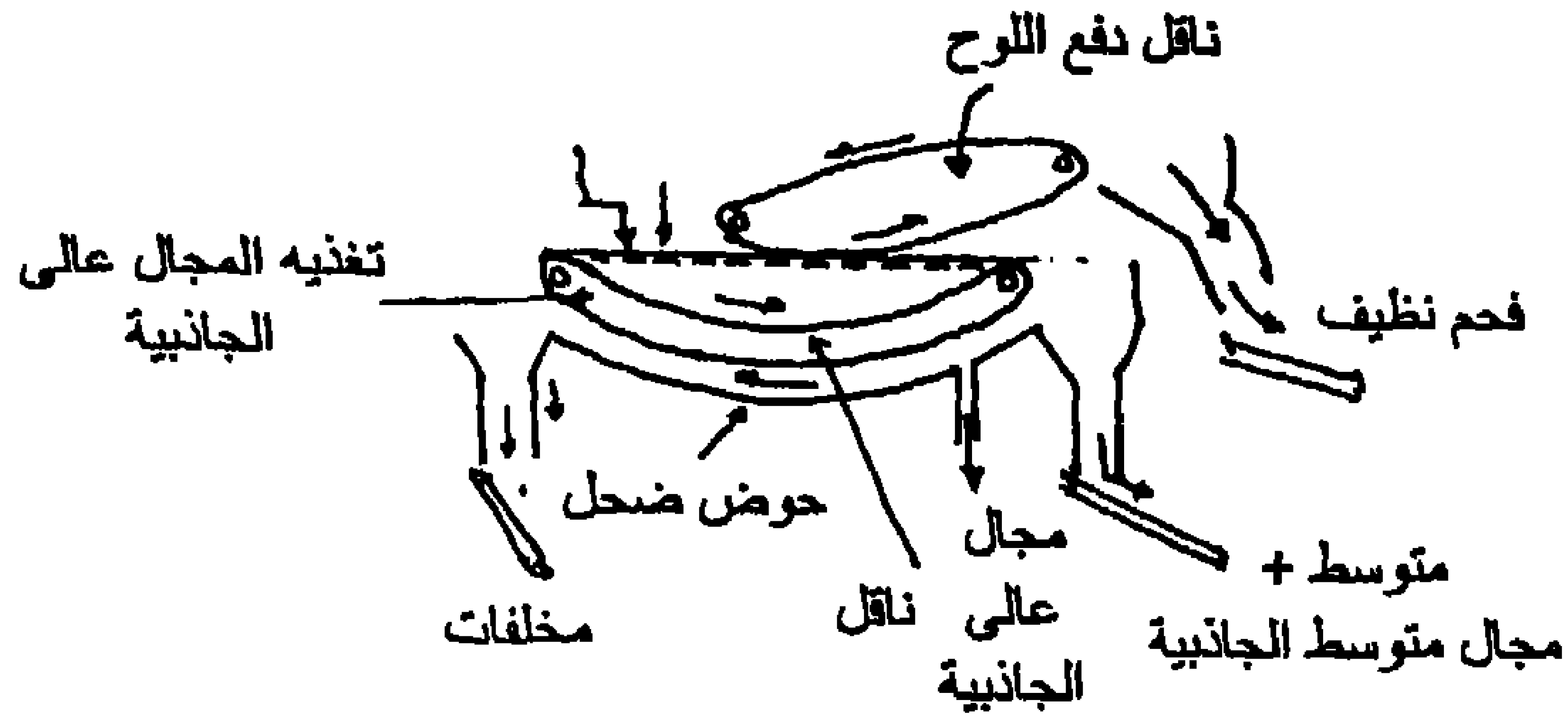
2. عملية (Tromp) باستخدام حمام ضحل.

ـ عملية الفرصة : (Chance process)

هنا يكون مجال الغسيل عبارة عن خليط من الرمل والماء بالنسبة التى تمكن من وجود كثافة نوعية متوسطة ما بين الفحم النظيف والرماد/ الأوساخ. يظل الحمام العميق من خليط الرمل والماء فى الحوض حيث يطفو الفحم النظيف وترسب الأوساخ وتزال منفصلاً.

– عملية (Tromp)

هنا يتم توفير حمام ضحل من الصلب المطاوع بناقل لوح الدفع (push plate) لتفريغ الفحم النظيف، وقصابية ناقلة للإزالة المنفصلة للمتوسط والمخلفات. يتم التغذية المنفصلة بمجال غسيل ذو جاذبية نوعية منخفضة وآخر ذو جاذبية نوعية عالية (كمثال ماء ورمل أو هيماتيت). كلا المجالين يتدفق أفقياً فوق كل عرض وعمق الحوض. كلا الناقلين يتحرك بالطريقة التى يتم بها تجنب وجود دوامة فى المجال. المواد المتوسطة يمكن مسحتها وعودتها ثانياً إلى الحمام شكل رقم (3).



شكل رقم (3) عمليه (Tromp)

مميزات عملية الحمام الضحل مقارنة بالحمام العميق:

* الخفض فى ارتفاع المبنى.

* زيادة فى طاقة استخراج المادة المتوسطة.

مميزات عملية المجال الكثيف:

الفحم الذى يحتوى على نسب عالية من المادة القريبة من الجاذبية يمكن غسيله بكفاءة (N = 99%).

- العمليات الأكثر استخداماً فى غسيل الفحم.
- أدنى وأقصى طاقة تشبه الهزاز.

عيوب عملية المجال الكثيف:

- ليست ذات كفاءة فى نظافة حبيبات الفحم صغيرة الحجم (أقل من 6 مليمتر) حيث لزوجة المجال تؤثر على تلك الأحجام وتقلل من كفاءة العملية.
- نوعية المجال الصلب الذى يتم استعادته مع المنتجات النظيفة يكون كبيراً.

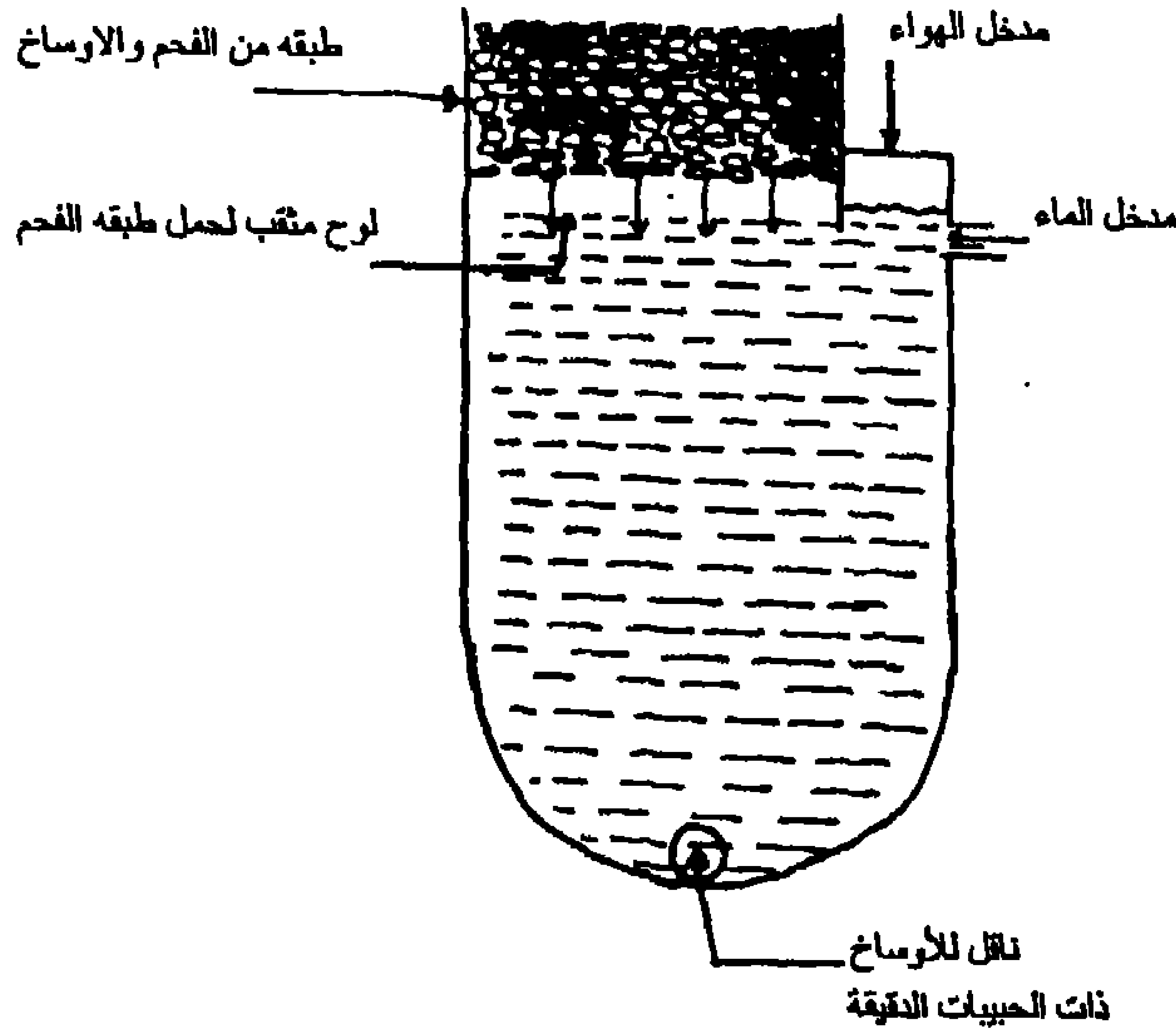
جـ- الغسيل بالغربال الهزاز : (Jig washer)

الغسيل بالغربال الهزاز يستخدم كثيراً فى محطات غسيل الفحم. فى هذا تكون طبقة الفحم فوق سطح مثقب ومعرض من أن إلى آخر لتأثير تيار الماء الصاعد والهابط لفصل طبقة الفحم إلى عدة طبقات طبقاً للجاذبية النوعية. يكون الفحم النظيف أخف فإنه يتركز فى الطبقات العليا وتتراكم الأوساخ فى الأسفل. يتم إيجاد حركة نابضة للماء أما بواسطة كباسى ترددى، أو (Diaphragm) أو بدخول وخروج الهواء المضغوط بالتبادل كما فى حالة (Baum Jig) والذى هو الأكثر استخداماً.

د- هزاز بوم : (Baum Jig)

هزاز بوم عبارة عن صندوق فى شكل حرف (U) مقسم طولياً بواسطة قاطوع طولى إلى غرف الغسيل والهواء. قطاع الغسيل مقسم إلى جزءين كل به منخل. يتم إيجاد نبضات مائية فى غرفة الهواء وترحيلها إلى غرفة الغسل المجاور.

يتم تغذية الفحم عند أحد النهايات لغرفة الغسيل. القطع الكبيرة للمخلفات تتجمع عند القاع للقطاع الأول. الفحم النظيف والأوساخ الدقيقة تحمل إلى الأمام فوق هدار نحو القطاع الثانى، هنا، ترسب المخلفات ويحمل الفحم النظيف بواسطة الماء المتدفق فوق هدار الصرف. يتم إزالة المخلفات من آن إلى آخر خلال محابس من كلا المقطعين. الأوساخ الدقيقة ترسب خلال المنخل نحو القاع وتزال بواسطة ناقل شكل رقم (4).



شكل رقم (4) مخطط لوحده الغسيل (Baum Jig)

مميزات الغسيل بالغربال الهزاز :

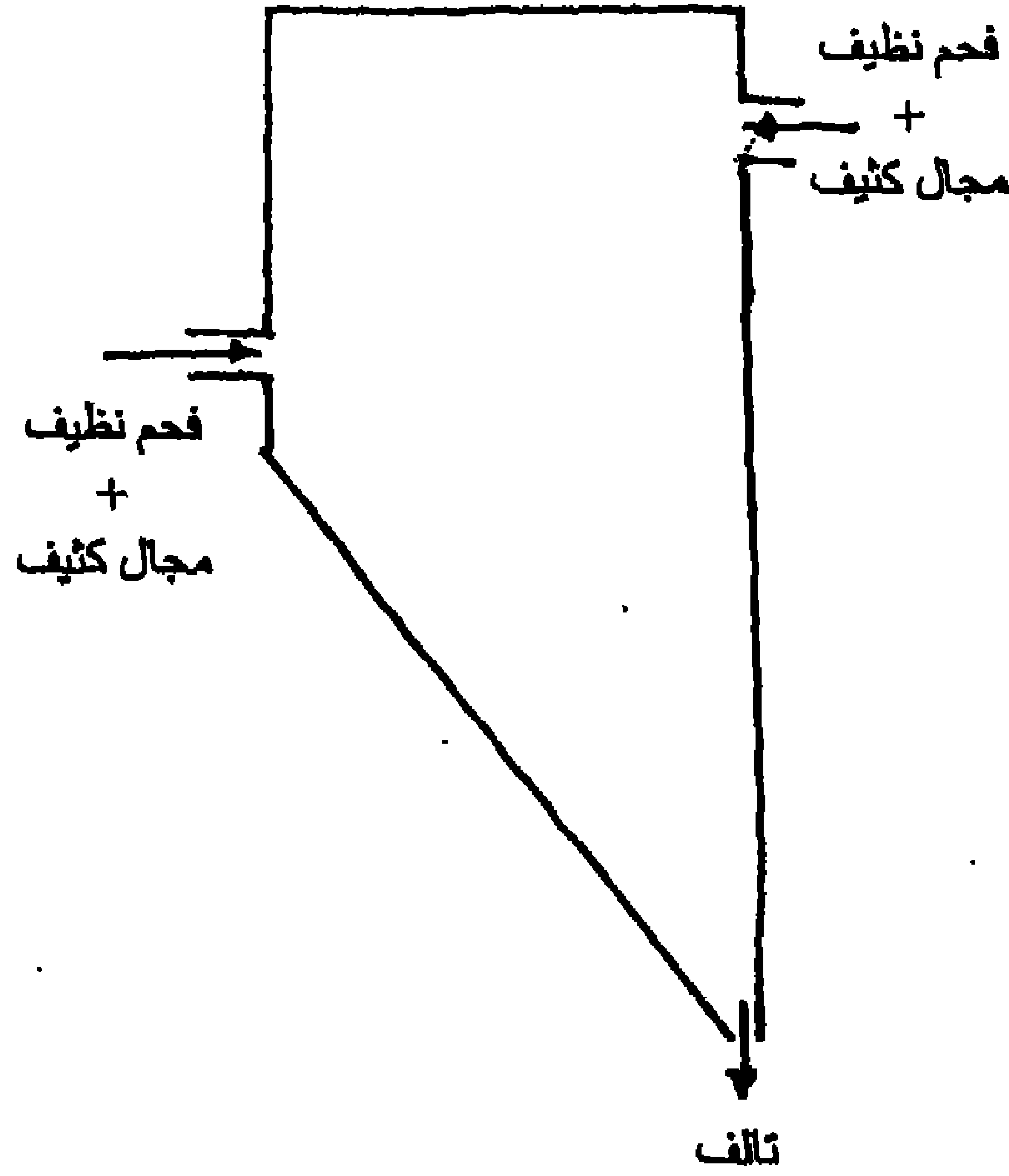
- يوفر كفاءة فصل جيدة للفحم حيث الأحجام أقل من (25-50 مليمتر) مقارنة بجهاز الفصل بالمجال الكثيف.
- كفاءة عالية (98%) للفحم حيث 10% من المادة القريبة من الجاذبية.
- كفاءة عالية (200 – 400 طن /الساعة)، وتصل إلى 600 طن/ الساعة.

عيوب الغسيل بالغربال الهزاز:

- لا يمكنه غسيل الأجسام الدقيقة أقل من 0.5 مليمتر.

هـ- الغسيل بالطرد المركزى : (Cyclone washer)

الغسيل بالطرد المركزى عبارة عن حوض ترسيب حيث يتم استبدال الترسيب بالجاذبية بقوة الطرد المركزى. يتم تغذية وحدة الطرد المركزى بالفحم الخام الخالى من الجير وأكسيد الحديد على السيلكون. الطافى من السيلكون يحتوى المادة النظيفة وخلافه يرسب. يتم غسيل المنتج بالماء. طاقة الغسيل بجهاز الطرد المركزى هى 70-150 طن/الساعة.



شكل رقم (5) غسيل بالحلزون

مميزات الغسيل بالطرد المركزى:

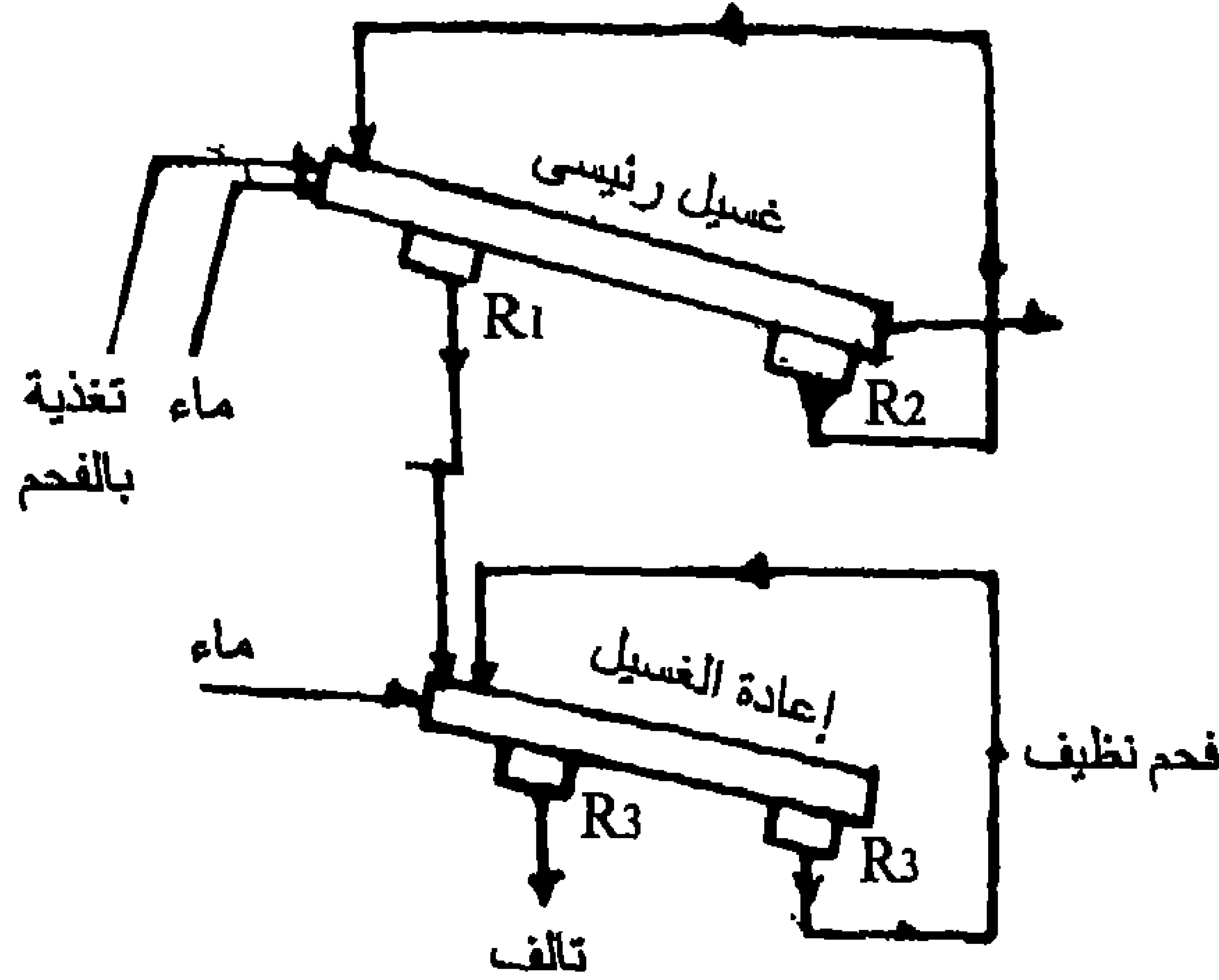
- كفؤ بالنسبة للأحجام الصغيرة للفحم.
- مرونة عالية فى التشغيل.

العيوب:

- استهلاك طاقة.
- تكاليف عالية للصيانة.

أحواض الغسيل : (TROUGH WASHER OR LAUNDERS)

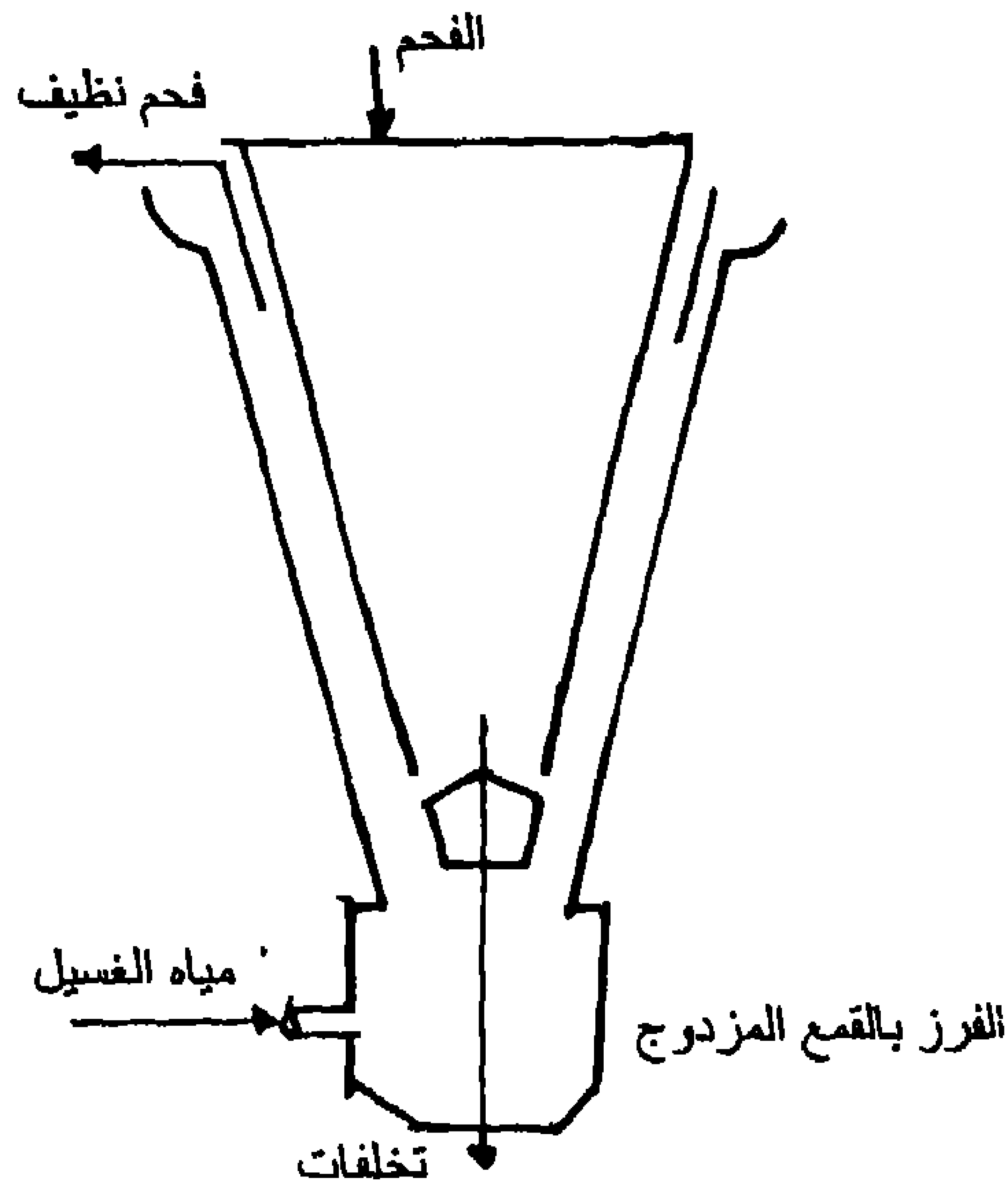
فى حوض الغسيل، يتم تغذية كلا من الفحم والماء عند قمة حوض مائل حيث ترسب الأوساخ الثقيلة عند الطبقة السفلى وتظل طبقة الفحم النظيفة الخفيفة فى الطبقة العليا وتتدفق نحو النهاية السفلى للحوض. تدفقات المخلفات تزال باستمرار خلال جيوب توضع على طول الحوض. المخلفات يمكن إعادة غسيلها إلى حوض آخر لاستعادة كمية أخرى من الفحم النظيف.



شكل رقم (6) الغسيل

التصنيف بالتيار الصاعد : (UPWARD CURRENT CLASSIFIER)

نظام التصنيف بالتيار الصاعد هو باستخدام التصنيف بالقمعين. هنا يتم تغذية الفحم الخام خلال قمة وعاء قمعى مقلوب ودخول تيار ماء مستمر إلى أعلا خلال القاع. يتم الفصل بضبط سرعة الماء ما بين السرعة الانتهائية لسقوط حبيبات الفحم النظيفة وتلك للأوساخ. يتميز هذا النظام بإمكانية التغذية بالأحجام الكبيرة من الفحم شكل رقم (7).



شكل رقم (7) التصنيف بالقمع المزدوج

مناضد التركيز: (Concentration Tables)

منضدة ويلفلى (Wilfley Table): وهذه منضدة هزازة محززة طوليا وعرضيا وتعمل بنفس مبدأ المنضدة الهوائية حيث الفرق الوحيد أن الماء يستخدم بديلا عن الهواء فى الغسيل.

استخدام مناضد التركيز، أحواض الغسيل، التصنيف بالتيار الصاعد محدود بالنسبة للفحم حيث الأحجام متقاربة وله خاصية غسيل جيدة.

عملية الطفو بالرغاوى : (Frothfloation Process)

فى هذه العملية، يتم عمل رغوة فى بطارية الطفو وذلك بعمل فقاعات هواء خلال الماء فى وجود عوامل إحداث رغوة مثل الكريزول (Cresol)، أو زيت الصنوبر أو الكحولات. عند إضافة مسحوق الفحم الخام إلى البطارية، فإن حبيبات الفحم النقى تلتصق بفقاعات الرغاوى بينما الأوساخ تبتل بالماء وتسقط فى القاع. تلتصق حبيبات الفحم النظيف فى الرغوة التى تطفو ويتم فصلها. هذا الفصل يتم تحسينه بإضافة عوامل تجميع مثل زيت معدنى قليل اللزوجة (Spindle oil) , (Xanthates) الصابون.

تتكون وحدة الطفو بالرغاوى من بطارية ذات عدد من خلايا الطفو ذات طاقة 5 – 10 طن فى الساعة.

مميزات عملية الطفو بالرغاوى :

- مناسبة لحبيبات الفحم الدقيقة (أقل من 0.5 مليمتر) مثل تراب المنجم، دقائق الفحم، ومخلفات الغسيل والردغة.
- تستخدم خصيصا لإنتاج فحم عالى النقاء لصناعة أقطاب الكربون الكهربية.

العيوب :

- التكلفة العالية الرأسمالية والجارية.
- لا يمكنها نظافة كتل الفحم حيث يلزم أن تكون فى شكل مسحوق.

المعالجة الأخيرة لغسيل الفحم:

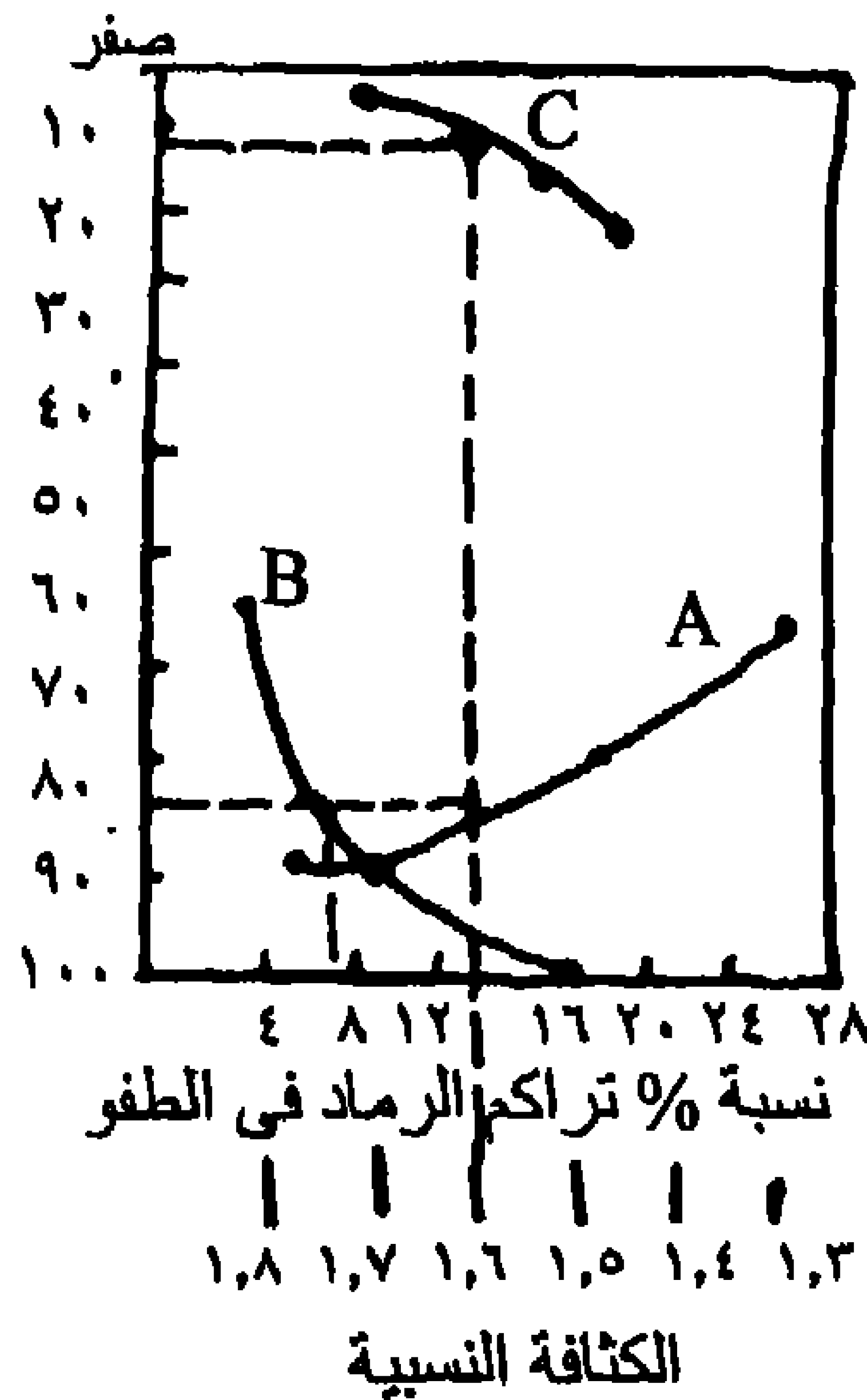
فى عمليات الغسيل الرطب يكون الفحم مصاحبا له رطوبة كثيرة. تتم إزالة الماء من حبيبات الفحم الخشن فى المصفاة الهزازة (Oscillating Screen)، أو بالطرد المركزى (Drainage Bunker). الحبيبات الدقيقة التى تكون ردغة (Slurry) يتم إزالة

الماء منها باستخدام المرشحات أو المكثفات (Thickeners or Filters). فى إزالة الماء من الردغة تستخدم مساعدات الترويب.

قابلية الفحم للغسيل: (Washability of Coal)

تتوقف عملية نظافة الفحم عموماً على الفرق فى الكثافة ما بين الفحم والملوثات العالقة به. وهذه تزيل الملوثات الحرة وليست الملوثات المتأصلة. درجة إزالة الملوثات الحرة أو قابلية الفحم لتحسن نوعيته تعرف عادة بأنها قابلية الفحم للغسيل ويرمز لها بتحليل الطفو – الرسوب (Float-Sink). أبحاث القابلية للغسيل هذه يتم عملها مسبقاً وذلك قبل اقتراح نظام الغسيل للفحم. اختبار الطفو والترسيب يتم على أجزاء حجميه من خام الفحم يفصلها إلى أجزاء ذات كثافة متزايدة بواسطة سلسلة من السوائل بالنسبة لزيادة الكثافة النسبية فى خطوات ذات 0.05 من 1.3 إلى 1.8. كل جزء يتم وزنه ويتم تعيين الرماد ويتم توقيع المنحنيات القياسية للقابلية للغسيل. الفحم سهل التنظيف يعطى إنتاج عالى من القسم ذو المحتوى المنخفض من الرماد (المنقى) ذو كثافة نسبية أقل من 1.5 وإنتاج منخفض للمتوسطات ذات كثافة نسبية ما بين 1.5 و 1.8. سهولة الفصل فى المصنع تعتمد على القسم "القريب من الجاذبية" أى، نسبة الفحم ذات $\pm$ 0.1 وللجاذبية النسبية تم اختيارها للتنظيف.

الجزء الراسب عند كثافة نسبية 1.8 يسمى "المخلفات" الفحم ذو القابلية السهلة للغسيل ينتج رماداً كثيراً فى المخلفات. نموذج لمنحنى قابلية الفحم للغسيل موضح فى الشكل رقم (8).



شكل رقم (8) منحنيات قابلية الفحم للغسيل

عند غسيل الفحم ذو 17.5% من محتوى الرماد المنقى المحتوى على 8% رماد، يمكن ملاحظة البيانات الآتية من الشكل رقم (8).

A = الكثافة النسبية (إنتاج)

B = إنتاج الرماد

C = توزيع المادة القريبة من الجاذبية.

لذلك:

إنتاج الفحم النظيف = 85% (المنحنى B)

الكثافة النسبية للوسط الثقيل الذى يستخدم = 1.6 (المنحنى A)

المادة القريبة من الجاذبية فى الفحم النظيف = 8% (المنحنى C)

بهدف الفصل بالكثافة (Density separation) فى المعمل، يستخدم محلول من رابع كلوريد الكربون، البروموفورم والبنزين، أو محاليل من كلوريد الزنك أو حامض الكبريتيك.

فى مجال الصناعة، تستخدم عوالق من حبيبات الرمل الصغيرة، بيريت (Baryte)، ماجنيتايت، طفل ..الخ فى الماء وذلك بسبب ارتفاع تكلفة تلك الكيماويات.

تتوقف الجاذبية النوعية للفحم على نوع الفحم والمحتوى من الرطوبة والمواد المعدنية. الجاذبية النوعية لأنواع مختلفة من الفحم والمواد المعدنية المصاحبة عادة للفحم طبقاً للجدول التالى (4/2).

	الجاذبية النوعية
الفحم البيتوميني النقى	1.37 – 1.28
الفحم المحتوى على طبقات من الطفل	1.6 – 1.4
الطمى ، الطفل والحجر الرملى	2.64–2
البيريت	4.9 – 4
الكالسيت	2.7
الجبس	2.3

تساعد عملية النظافة فى الفصل بين الفحم والملوثات بسبب الفرق فى جاذبيتها النوعية. نوعية نظافة الفحم تتم دراستها بما يعرف بعملية الطفو – الترسيب (Float – sink). يمكن فصل الفحم بغمره فى محلول له جاذبية نوعية متوسطة بين تلك للفحم والملوثات الرئيسية. المادة الأخف من السائل سوف تطفو، والأثقل سوف ترسب.

باستخدام سلسلة من المحاليل ذات جاذبية نوعية مختلفة، يمكن فصل الفحم إلى عدد من الأجزاء.

خاصية قابلية الفحم للنظافة هى الطريقة الهامة المتاحة لتعيين الحدود التى تمكن من نظافة الفحم. اختبار بيان قابلية الفحم للنظافة لنوع معين من الفحم يمكن عمله بالنظافة الميكانيكية وكذلك كمية الفحم لنوع معين. اختبار تالى سوف يبين السهولة أو الصعوبة التى يمكن بها تنظيف الفحم.

الأجزاء ذات الجاذبية النوعية أقل من 1.4 تتكون من فحم جيد ذو أدنى محتوى من الرماد. الأجزاء من 1.4 إلى 1.6 تكون متوسطة وقد تحتوى على رماد من 25 – 30%. المادة خلال هذا المجال لا تتأثر كثيراً بعمليات الغسيل العادية. الأجزاء أكبر من 1.6 تكون ذات محتوى عالى من الرماد ويتم التخلص منها باعتبارها من المخلفات.

بيانات القابلية للغسيل تجاه اختبار الطفو والترسيب لعينة الفحم:

يتم تحضير سوائل ذات جاذبية نوعية مخلقة إما بخلط السوائل العضوية فى نسب مختلفة أو بعمل محاليل غير عضوية بتركيزات مختلفة. يتم أخذ السوائل فى قنينات طويلة وتنظم فى شكل زيادة الجاذبية النوعية. يتم وضع العينة في السائل ذو أدنى جاذبية نوعية. الجزء الأخف من السائل سوف يطفو والأثقل سوف يرسب. الجزء الذى يطفو على جاذبية نوعية معينة يعرف بأنه جزء الطفو عند تلك الجاذبية النوعية والجزء الذى يرسب يعرف بأنه جزء الرسوب. الراسب يتم عندئذ وضعه فى الاعلا جاذبية نوعية التالية وفصل أجزاء الطفو والترسيب. بهذه الطريقة يتم جمع أجزاء الطفو والترسيب لمختلف الجاذبية النوعية ووزنها. يتم التحليل التقريبى (تعيين الرماد) يتم لكل الأجزاء الطافية والراسبة، ويتم توقيع البيانات لعمل منحنيات القابلية للغسيل.

منحنى القابلية للغسيل (للإنتاجية مقابل نوع الرماد) يبين كمية ونوعية الفحم الذى يتم الحصول عليه بالنظافة عند جاذبيات نوعية معينة للحصول على الجاذبية التى يتم استخدامها بهدف مقابلة متطلبات الرماد، فإنه يتم عمل تقدير بين مستويات الجاذبية النوعية.

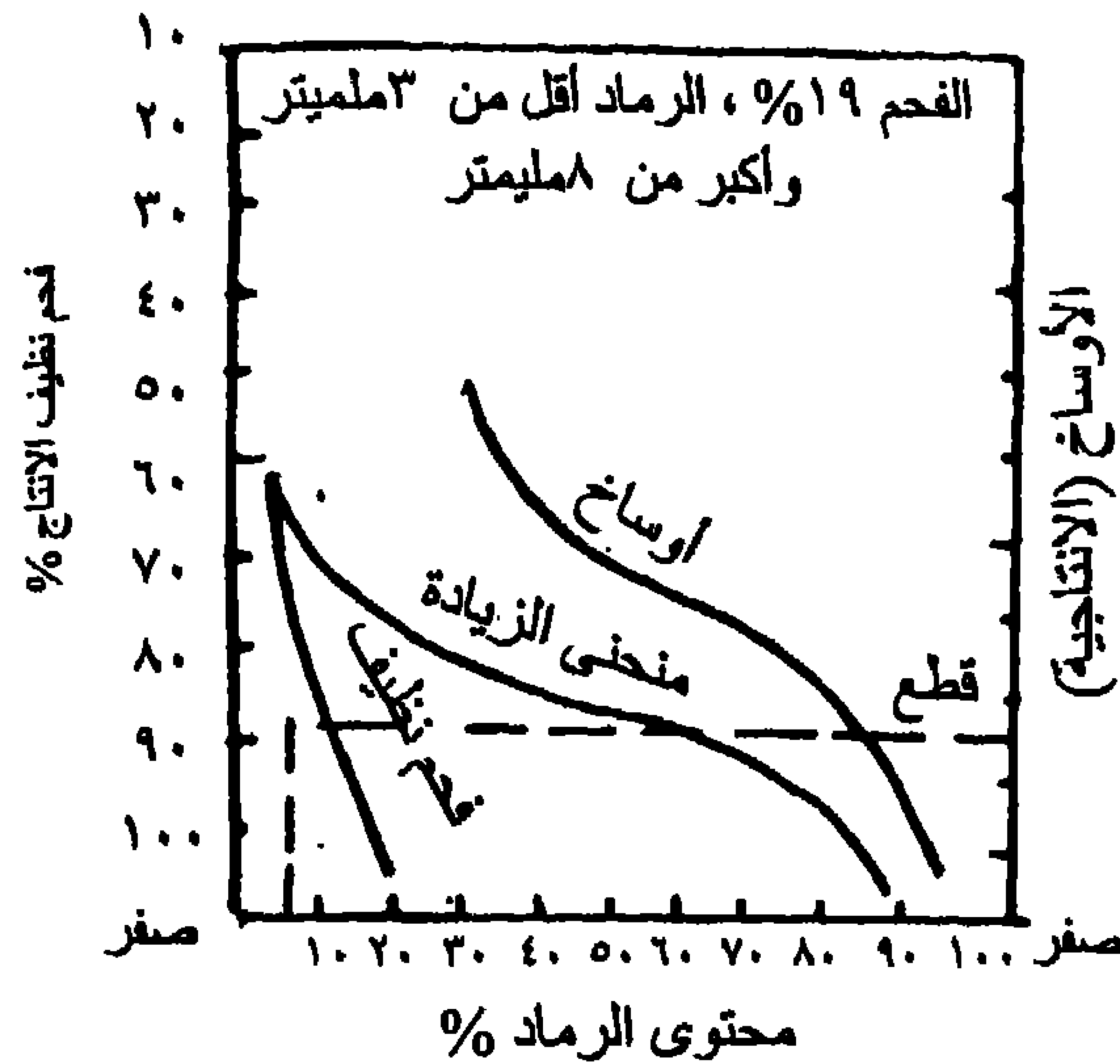
البيان الضرورى لتوقيع منحنيات القابلية للغسيل يتم الحصول عليها فى المعمل باختبار خواص الطفو – الرسوب لقسم من الفحم ذو حجم حبيبات معينة. لتعيين تلك الخواص، يكون من الضرورى وجود عينة قياسية من الفحم المفتت إلى حجم حبيبات أعلا معين. عموماً حجم الحبيبات الأعلا يتم تعيينه بمواصفات السوق، بخواص الفحم، بطريقة استخراج الفحم من المنجم وبإمكانية معدة الاختبار.

نموذج لنتيجة اختبار الطفو والترسيب موضح فى الجدول الآتى، ومسجل فى شكل "منحنيات القابلية للغسيل" حسابات المحتوى من الإنتاج والرماد.

جدول (4/3) بيان القابلية للغسل للفحم ذو محتوى من الرماد

(A) للأقسام <3 مليمتر وأكبر من 0.8 مليمتر

الجاذبية النوعية للسائل	الطفو الجزئى		الرماد فى الجزء ك% من الكل	الرماد تراكمى الوزن%	الطفو تراكمى		الراسب % رماد الجزئى	الراسب التراكمى	
	رماد%	الوزن%			الوزن%	الرماد%		وزن%	رماد%
1.3	60	2.3	1.38	1.38	60	2.3	17.62	40	44
1.4	13.2	10.0	1.23	2.7	73.2	3.7	16.3	26.8	60.7
1.5	8.0	26.0	1.68	4.32	81.2	5.3	14.68	18.8	79.0
1.6	3.0	36.8	1.1	5.42	84.2	6.8	14.58	15.8	84
1.7	7.0	82	5.58	11.0	91.0	12.0	8.0	8.8	91.5
1.8	4.8	87.3	4.2	15.2	96.0	15.8	8.8	3.0	95.0
حرف الكود	F	FA	TA=FxFA/ 100	CA	FC	CFA	FSA	CS	CSA
الطريقة	الوزن المباشر	التعيين المباشر		تراكم TA	تراكم F	100 x CA/CF	CA-A	CF-100	100 x FSA/CS
مثال			/23×60 × 100 1.38	1.38+ 1.32	13.2 60+	/2.7 ×73.3 100	2.7−19	−100 73.2	/16.3 26.8 100×
				2.7 -	73.2-	3.7-	16.3-	26.8-	60.7-
الاستخدام		لمنحنى إضافى			لمنحنى الفحم النظيف			لمنحنى الفحم القذر	



شكل (9) منحنيات القابلية للغسيل

سهولة فصل المادة المعدنية من الفحم تتوقف على طبيعتها والتى يمكن أن تكون من نوعين. احدهما يتكون من مواد مشتقة من النباتات المكونة للفحم، والآخر يتكون من مواد مضافة إلى الفحم من مصادر خارجية والتى تعرف بالمواد المتأصلة والمضافة بالترتيب. جزء من المواد المعدنية الخارجية (المضافة) يكون ملتصقاً بمادة الفحم العضوية، وهذا يرجع إلى إضافتها إلى الفحم أثناء مرحلة تكوينه المبكرة. المادة المعدنية المتأصلة فى الفحم لا يمكن إزالتها من الفحم بأى وسيلة ميكانيكية. المعالجة الكيماوية مثل الغسيل بالحامض يمكن استخدامها لهذا الغرض. محتوى المادة المعدنية المتأصلة فى الفحم صغيرة حيث يصل إلى أقل من 0:5%. المادة المعدنية الخارجية يمكن إزالتها بالوسائل الميكانيكية. ولكن، الجزء الملتصق داخلياً يمكن فصله بصعوبة. يكون من السهل غسيل الفحم عندما تكون غالبية المادة المعدنية ترجع إلى الأوساخ والجسيمات الصخرية والتى اختلطت مع الفحم أثناء الاستخراج من المنجم أو عند ترسيب الأوساخ على الفحم أثناء النقل والتداول والتخزين.

خصائص القابلية للغسيل التى تقيم باختبار الطفو والترسيب التى تعتمد على أن حقيقة أن المواد المعدنية لها جاذبية نوعية أعلا من الفحم النقى. الجاذبية النوعية للفحم البيتومينى النقى، الطفل، البيريت هى فى المجال: 1.28 – 1.37، 2-2.64، 2.4-4.95%، على التوالى. باستخدام سوائل ذات جاذبية نوعية مختلفة، فإن عينة الفحم

تقسم على عدد من الأجزاء بنظام زيادة فى الجاذبية النوعية بالتالى لقيمة الرماد. عادة تلك المنحنيات يتم بناءها من نتائج اختبار الطفو – الترسيب.

منحنى إجمالى الطفو – الرماد.

منحنى إجمالى الراسب – الرماد.

منحنى خاصية القابلية للغسيل أو منحنى الرماد الفورى شكل (10) .

من المنحنيين الأولين، يمكن إيجاد أن إنتاجية الرماد للمنتج النظيف (الطفو) والمخلفات الثقيلة (الراسب) عند جاذبية نوعية معينة للغسيل. بالمثل إذا كان هناك اهتمام لمعرفة الجاذبية النوعية التى عندها سيتم عمل النظافة بالنظر إلى إنتاج أقصى مقدار من الفحم النظيف خلال أعلا حد لقيمة الرماد، مع الاستعانة بمنحنى إجمالى الطفو – الرماد. يتم قراءة الإنتاجية للراسب ورماده من منحنى إجمالى الراسب– الرماد عند نفس الجاذبية النوعية. المنحنى الثالث يعطى خاصية قابلية الفحم للغسيل. ويتم بناء هذا المنحنى 0 البيان للعمود A مقابل البيان للعمود 3 من الجدول التالى. وذلك لبيان التغير للرماد من جسيم إلى جسيم فى نظام الزيادة للجاذبية النوعية العالية. لذلك فإن المنحنى يبين بوضوح كيف أنه من الصعب نظافة الفحم بالطرق الميكانيكية. بالنسبة للفحم سهل التنظيف، يجب أن يكون لهذا المنحنى إنحناء حاد على الجانب الآخر، فإنه يميل إلى خط مستقيم موصلاً أنظف جسيمات مع اقدر جسيمات فى حالة الفحم شديد الصعوبة كما فى الشكل (11). المعلومات الأولية عن قابلية الفحم للغسيل يتم الحصول عليها من البيان العددى لاختبار الطفو – الرسوب. إذا كانت إنتاجية الأجزاء صغيرة جداً عند جاذبية نوعية 1.4 و 1.6، فإن ذلك يبين أن الجسيمات المعدنية ليست ملتصقة جيداً مع الكتلة العضوية وأن الفحم يسهل غسيله. إذا كانت إنتاجية تلك الأجزاء كبيرة، هذا يعنى أن معظم المادة المعدنية ملتصقة بشدة مع الفحم النقى حيث يصعب فصلها.

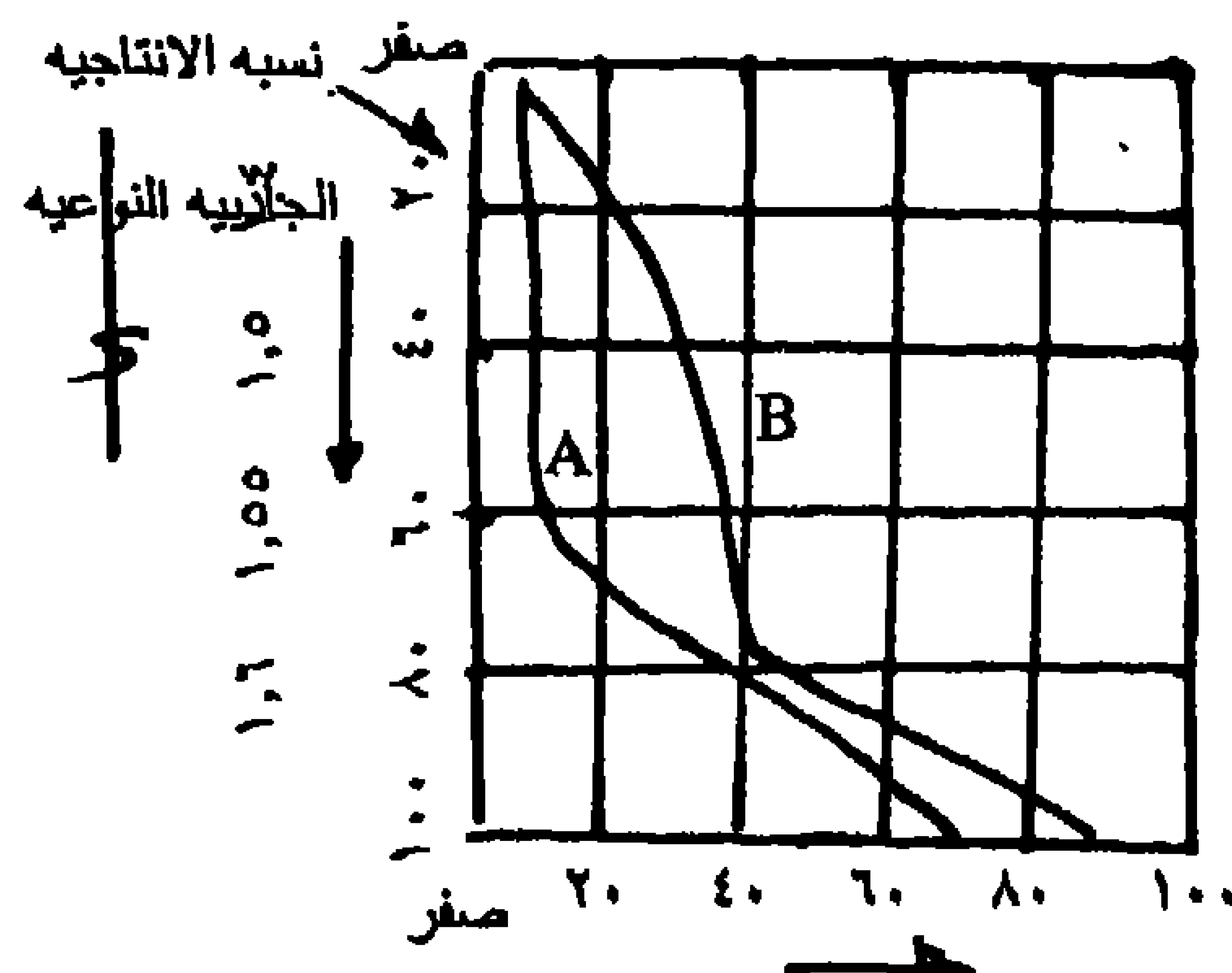
صفر نسبة الانتاج
جاذبية نوعيه حتى
١,٤ ٢٠
١,٥ ٤٠
١,٦ ٦٠
١,٧ ٨٠
اعلا من ١,٧ ١٠٠
١٠٠
٨٠
٦٠
٤٠
٢٠
C
B
A
الرماد %

شكل رقم (10) منحنيات القابليه للغسيل

b = منحنى الخاصيه

a = منحنى الرماد – اجمالى الطفو

C = منحنى الرماد – اجمالى الرسوب



شكل رقم (11) خصائص الفحم سهل الغسيل (A)

خصائص الفحم صعب الغسيل (B)

شكل (4/5) نتائج اختبار الطفو –الترسيب (مثال)

إنتاجية تراكمية حتى الجزء المتوسط %	الرماد الإجمالى الترسيب %	إنتاجية تراكمية لإجمالى الترسيب %	رماد إجمالى الطفو %	إنتاجية تراكمية لإجمالى الطفو %	الرماد لكل جزء %	إنتاجية كل جزء %	الجاذبية النوعية للفصل
8	7	6	5	4	3	2	1
15	36.1	70	9	30	9	30	1.4
40	45.7	50	10.2	50	12	20	1.5
63	70.2	24	14.6	76	23	26	1.6
79	78.0	18	16.9	82	47	6	1.7
91	–	–	27.9	100	78	18	1.72

كفاءة الغسيل :

تستفيد عملية نظافة الفحم على الكفاءة التى تم بها فصل المنتج النظيف من الجزء الغير نظيف. مثالياً، يجب أن يكون الفصل تاماً وأن لا يكون هناك أى تحرك خطأ للجسيمات أى الجسيمات الثقيلة نحو المنتج والجسيمات الأخف نحو النفايات. هناك ثلاث معادلات لحساب كفاءة الغسيل وهى:

1. معادلة (Fraster and Yancey)

$$\text{الكفاءة \%} = \frac{\text{استعادة الفحم النظيف}}{\text{الاستعادة النظرية عند جاذبية نوعية معينة}} \times \frac{\text{\% الرماد في الفحم} - \text{\% الرماد في الفحم النظيف}}{\text{\% الرماد فى الفحم} - \text{\% الرماد فى الفحم النظيف نظرياً}} \times 100$$

2- معادلة (Yancey and Geer)

$$\text{الكفاءة \%} = \frac{\text{استعادة الفحم النظيف} \times 100}{\text{الاستعادة النظرية عند نفس مستوى الرماد للفحم النظيف}}$$

3- معادلة (Anderson)

الكفاءة % = 100 − (الراسب فى الفحم النظيف + الطافى فى المخلفات)

استعادة الفحم النظيف المتحصل عليها فى وحدة الغسيل (Washer) يتم حسابها من ميزان الرماد كما فى الآتى :

$$\text{الاستعادة \%} = \frac{\text{الرماد \% فى المخلفات} - \text{الرماد \% فى التغذية}}{\text{الرماد \% فى المخلفات} - \text{الرماد \% فى الفحم النظيف}}$$

المستخدم كثيراً هى المعادلة الأولى ولكنها لا تسمح بتفكك الحبيبات فى عملية الغسيل الحقيقية والتى تطلق أوساخ أكثر من الفحم النقى وتغير خاصية القابلية للغسيل للفحم. هذا بالإضافة إلى الاستعادة العالية للمنتج المتدنى النوعية يمكن أن ينتج عنها زيادة فى الكفاءة أعلا من 100%. بالمثل، الفحم النظيف استثنائياً والذى له استعادة منخفضة سوف يعطى نتائج غير واقعية والمعادلة رقم (2) هى تطوير للمعادلة رقم (1). وهى أكثر بساطة ولا يحتمل أن تعطى نتائج غير واقعية، لأنها مبنية على الاستعادة النظرية عند مستوى الرماد الحقيقى وليس عند الجاذبية النوعية الثابتة الأصلية. فى الأداء الحقيقى قد تختلف جاذبية الفحم عن قيمة الإطار الهيكلى (Setvalue). ولكن المعادلة لا تؤمن دقة النتائج من تفكك حجم حبيبات الفحم فى عملية الغسيل. سلبيات المعادلتين السابقتين تكون غير موجودة فى المعادلة رقم (3) جاذبية الفصل وكمية التحرك الخاطئ للجسيمات (الراسب فى الفحم النظيف زائد الطافى فى المخلفات) يتم تحديده من اختبارات الطفو – الترسيب للفحم النظيف والمخلفات. أى تغير فى القيمة المحددة للجاذبية النوعية وخصائص القابلية للغسيل للفحم أثناء عملية الغسيل لذلك يتم أخذه فى الاعتبار. ولكن المعادلة رقم (3) لا تبين كمية المادة الغير قابلة للاشتعال التى تحمل بواسطة الجسيمات التى تحركت فى الاتجاه الخاطئ. الكمية الكلية للتحرك لا تقيس بدرجة كافية نوعية المنتجات.

معلومات من الجدول 4/4 والمنتجات فى الشكل ص 40

إذا تم عمل قطع Cut عند جاذبية نوعية 1.6:

إنتاجية فحم "تظيف" = 84.2%

الرماد فى الفحم النظيف = 6.8% من منحنى الفحم النظيف

الرماد فى الأوساخ = 84% من منحنى الأوساخ

محتوى الرماد للجسيمات الوسخة الموجودة فى الفحم النظيف = 36.8% من منحنى (Increment).

إذا كان الفحم النظيف مطلوب أن يحتوى على 5:3% رماد وأن القطع سيتم عمله عند جاذبية نوعية 1.5، والإنتاجية للفحم النظيف ستكون 81.2%.

منحنى الفحم النظيف يمثل أقصى كفاءة تنظيف ممكنة بالجاذبية أو الهز للفصل لهذا التدرج الحجمى للفحم.

الاختلاف فى محتوى الرماد لمختلف الأقسام ذات حجم حبيبات مختلفة من الفحم هو الحد العملى. فى أى جزء محدد حجم الحبيبات للفحم، فإن الأوساخ فقط التى تظهر كجسيمات منفصلة (خالية من الفحم) يمكن فصلها بالجاذبية.

الفصل الخامس

تخزين الفحم – الأكسدة والاحتراق التلقائي

5

الفحم الذى تم استخراجه حديثاً من المنجم والمحتوى على مواد متطايرة، عند تخزينه بأحجام كبيرة فإنه تحدث له أكسدة هوائية (عند درجة حرارة منخفضة) بسبب وجود غاز الميثان والمواد المتطايرة الأخرى على السطح. هذا التفاعل المنتج للحرارة يسبب الارتفاع فى درجة الحرارة للفحم، وفى حالة عدم إمكان إزالة الحرارة، فإنه تأتى مرحلة تالية حيث يبدأ الفحم فى الاحتراق. هذا يسمى الاحتراق التلقائى الذى يؤدى إلى اشتعال النيران فى مخزون الفحم.

إذا كان ارتفاع درجة الحرارة بسبب الأكسدة لا يزيد عن قيمة حدية (مثل 50°م لفحم اللجنيت، 80°م للفحم البيتومينى) فإن الاحتراق الفورى لا يحدث ولكن نوعية الفحم تتأثر طبقاً لدرجة الأكسدة.

أكسدة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة تسبب :

- انخفاض فى قدرته على التكويك وفى قيمته الحرارية.
- انخفاض فى المحتوى من الكربون ومن الهيدروجين.
- الانخفاض فى حجم التدرج للحبيبات.
- زيادة المحتوى من الأكسجين.
- الاشتعال إذا زادت درجته الحرارية عن القيمة الحرجة.
- انخفاض الإنتاج من الغاز والقار عند الكربنة.

أكسدة الفحم المحتوى على نسبة عالية من المواد المتطايرة (أى أنه الفحم منخفض القيمة مقارنة بالفحم منخفض المحتوى من المواد المتطايرة عالى القيمة (رتبة أعلا).

هذا يعنى أن فرص اشتعال النيران فى فحم الانثراثيت قليلة مقارنة بالفحم البيتومينى. مع زيادة نضج الفحم، فإن استعداده للاشتعال بالنيران أثناء التخزين يقل. يجب ملاحظة أن معدل الأكسدة يتضاعف للارتفاع فى درجة الحرارة مقداره 10°م.

يتم تعجيل الأكسدة عند درجة الحرارة المنخفضة بالآتى :

- ارتفاع درجة الحرارة.

- إمكانية تسرب الهواء فى التخزين.
- وجود حبيبات صغيرة.
- وجود حبيبات مسامية أو هشة.
- التخزين فى كومات ضخمة حيث نسبة السطح إلى الحجم تكون صغيرة على الجانب الآخر، الأكسدة عند درجة الحرارة المنخفضة يمكن تأخيرها بالآتى:
- التبريد إما بالتهوية أو برش الماء.

خفض التعرض للهواء أى بالتخزين فى كومات مضغوطة أو التخزين تحت الماء. خفض حجم كومات التخزين بحيث يكون الفقد فى الحرارة بالتوصيل وبالحمل الحرارى نحو الجو مرتفعاً وبذلك يمنع ارتفاع درجة حرارة الفحم المخزن. يتحدد حجم وطبيعة كومات التخزين طبقاً لنوع الفحم ورتبته. كلما انخفضت رتبة الفحم كلما صغرت الكومة وزادت ضحالة وصغرت نسبة الفحم الدقيق لتجنب مخاطر الحريق. يتم تخزين فحم الانثراثيت مع قلة المخاطر مقارنة بالفحم البيتوميني.

جدول (5/1) ظروف تخزين الفحم

العوامل	الظروف المفضلة للتخزين الآمن	الظروف الغير محببه للتخزين الآمن
التدرج الحجمى	عدم وجود فحم دقيق	وجود الفحم الدقيق المحتوى على حبيبات دقيقة من الكبريتيدات.
حجم الكومة	أقل من 200 طن للفحم البيتوميني والفحم عالى الرتبة، أقل من 50 طن لفحم اللجنيت.	أكبر من 200 طن للبيتوميني أكبر من 50 طن لفحم اللجنيت.
ارتفاع الكومة	أقل من 3 متر للفحم البيتوميني أقل من 1 متر لفحم اللجنيت	أكبر من 3 متر للفحم البيتوميني أكبر من 1 متر لفحم اللجنيت
فترة التخزين بعد الخروج من المنجم	أكثر من 6 أشهر	حتى 4 شهور للبيتوميني، حتى 1 شهر للجنيت
تاريخ التخزين	التخزين بعد التسخين الأولى والتبريد	الخروج حديثا من المنجم
نوع الفحم	فحم شمعى، فحم أنثراثيت جاف	لجنيت، فحم قذر محتوياً على أملاح الكبريتيدات.
موقع التخزين	أوضاع مفتوحة على أرض نظيفة ثابتة	ملتصقاً بمواسير ساخنة أو أسطح ساخنة، مخازن مغلقة مع الالتصاق بمخلفات زيتية.

الظروف المفضلة للتخزين الآمن تم تلخيصها فى الجدول السابق. الحريق التلقائى يحدث عادة خلال من شهر إلى أربعة أشهر من خروجه من المنجم. الفحم السابق تخزينه مسبقاً لفترة تزيد عن ستة أشهر مع التعرض للهواء عادة يكون غير محتمل حدوث الحريق الفورى.

يمكن تجنب الحريق التلقائى بتصغير السطح المعرض لكتل الفحم وإعاقة التهوية. يزداد معدل الأكسدة مع زيادة الجذر التكعيبى للمساحة السطحية لكل وحدة وزن من الفحم. مساحة السطح المعرض يتم تقليلها بتجنب الفصل وكذلك بتعبئة الفحم بإحكام وبتجانس. تغطية الكومة بطبقة من الفحم الدقيق تساعد كذلك فى خفض التهوية. إجراء مفيد أخر وهو بإحاطة كومة الفحم بجدار. كل تلك الإجراءات تقلل من مدى الأكسدة. طريقة أخرى وهى تنشيط التهوية بالطريقة حيث الحرارة المولدة يتم التخلص منها ولكن هذه الطريقة ليست عملية.

متى تم تخزين الفحم فى كتل لمدة طويلة، فإن درجة حرارته يتم قياسها عند نقط مختلفة من الكومة من آن إلى آخر، أعلا من 70°م، يكون احتمال الاحتراق التلقائى زائداً، ولذلك فإن الفحم يجب استهلاكه قبل الوصول إلى درجة الحرارة الحرجة هذه. رش المياه يساعد فقط فى المرحلة الأولى ولكن ليس بعد عبور نقطة الخطر. يجب عدم تخزين الفحم قريباً من مصدر حرارة.

المشاكل المتعلقة بتخزين الفحم تنطبق كذلك على الفحم فى السفن، ومستودعات الفحم الحجرى، أو الحمولات فى المركبات. هنا تكون ظروف التهوية والقرب من مصدر الحرارة بحيث أن الاحتراق التلقائى يمكن أن يحدث فى كومات صغيرة ذات كميات صغيرة أى أقل من 200 طن. لذلك، يجب الحرص نحو منع أى ارتفاع فى درجة حرارة الفحم إلى ما بعد القيمة الحرجة.

الفحم الطازج حديث الخروج من المنجم يكون أكثر عرضة للاشتعال المفاجئ. هذا الخطر يحدث عادة خلال 4 – 5 أسابيع من خروج الفحم من المنجم. إذا كان تخزين الفحم قد تم بطريقة آمنة لمدة تزيد عن ستة أشهر، فإنه عندئذ لا يوجد احتمال حدوث الاحتراق التلقائى.

رغم عيوب الاحتفاظ بمخزون كافى من الفحم مثل ركود كمية كبيرة من العملة، إشغال مساحة مفيدة فى المصنع، تكاليف العمالة فى النوع المعقد للتداول/التكديس، الفقد فى الأرضية، تلف فى النوعية، أخطار الحريق، إلا أنه مازال من الضرورى تخزين الفحم بكميات كافية لمواجهة عدم الوفرة وتأكل النقل. يوجد فقد فى الفحم

بالنسبة للنوع والكم فى التخزين بالإضافة لكونه معرضاً لأخطار الحريق. هذا الفقد الموضح فيما بعد يجب التحكم فيه إلى أقل ما يمكن مع اتخاذ إجراءات الأمان المناسب لتجنب الاشتعال الفورى. الفقد المحتمل حدوثه عند تخزين الفحم هى:

- الفقد بالأكسدة (تجوية الفحم)
- فقد الرياح.
- فقد الأرضية.
- فقد الفحم بالحريق التلقائى.

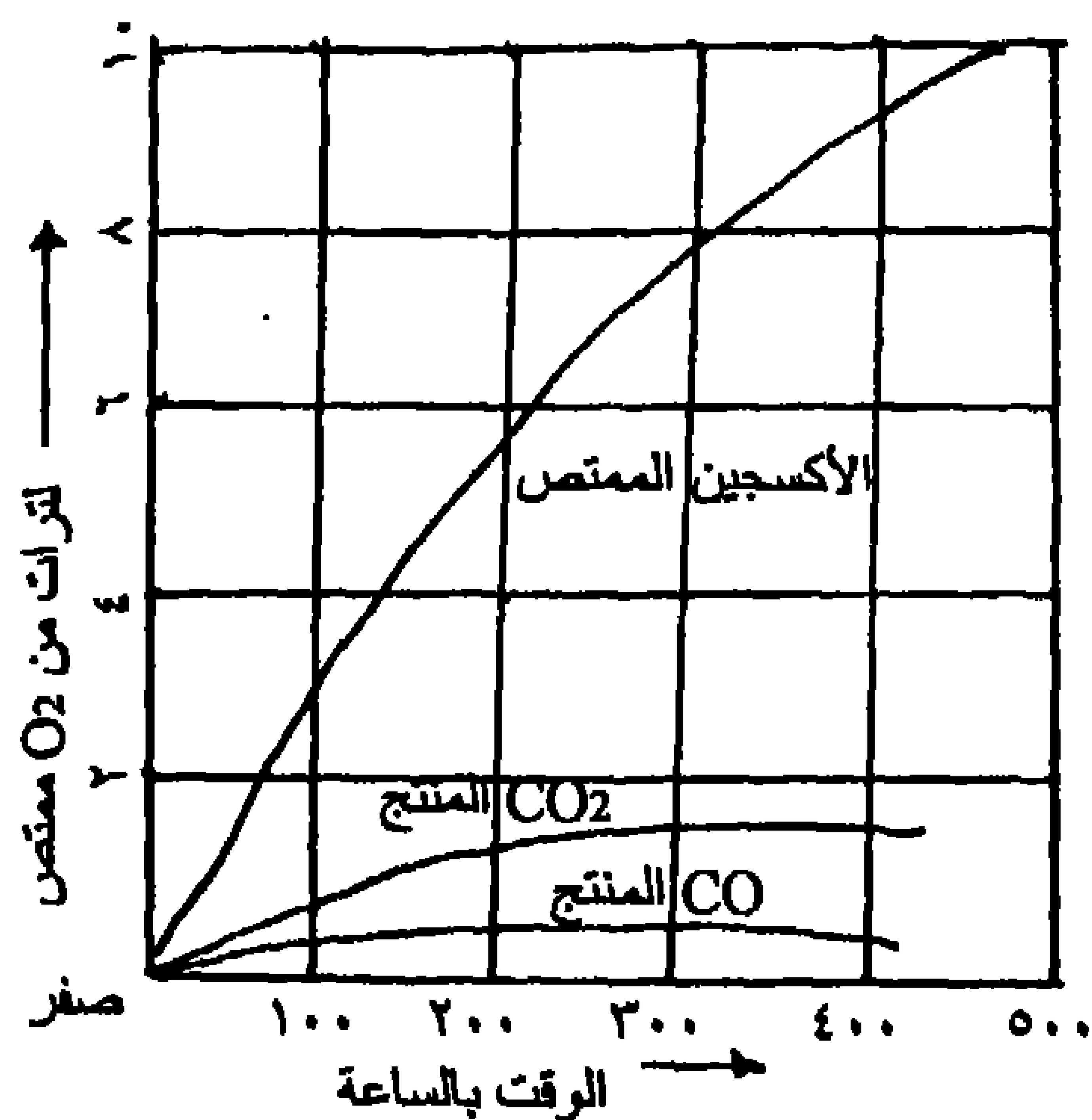
الفقد بالأكسدة :

لحظة خروج الفحم من المنجم، فإنه يبدأ فى امتصاص الأكسجين من الهواء الجوى، وذلك عند درجة الحرارة العادية. مع زيادة درجة الحرارة للفحم، يتم تعجيل امتصاص الأكسجين.

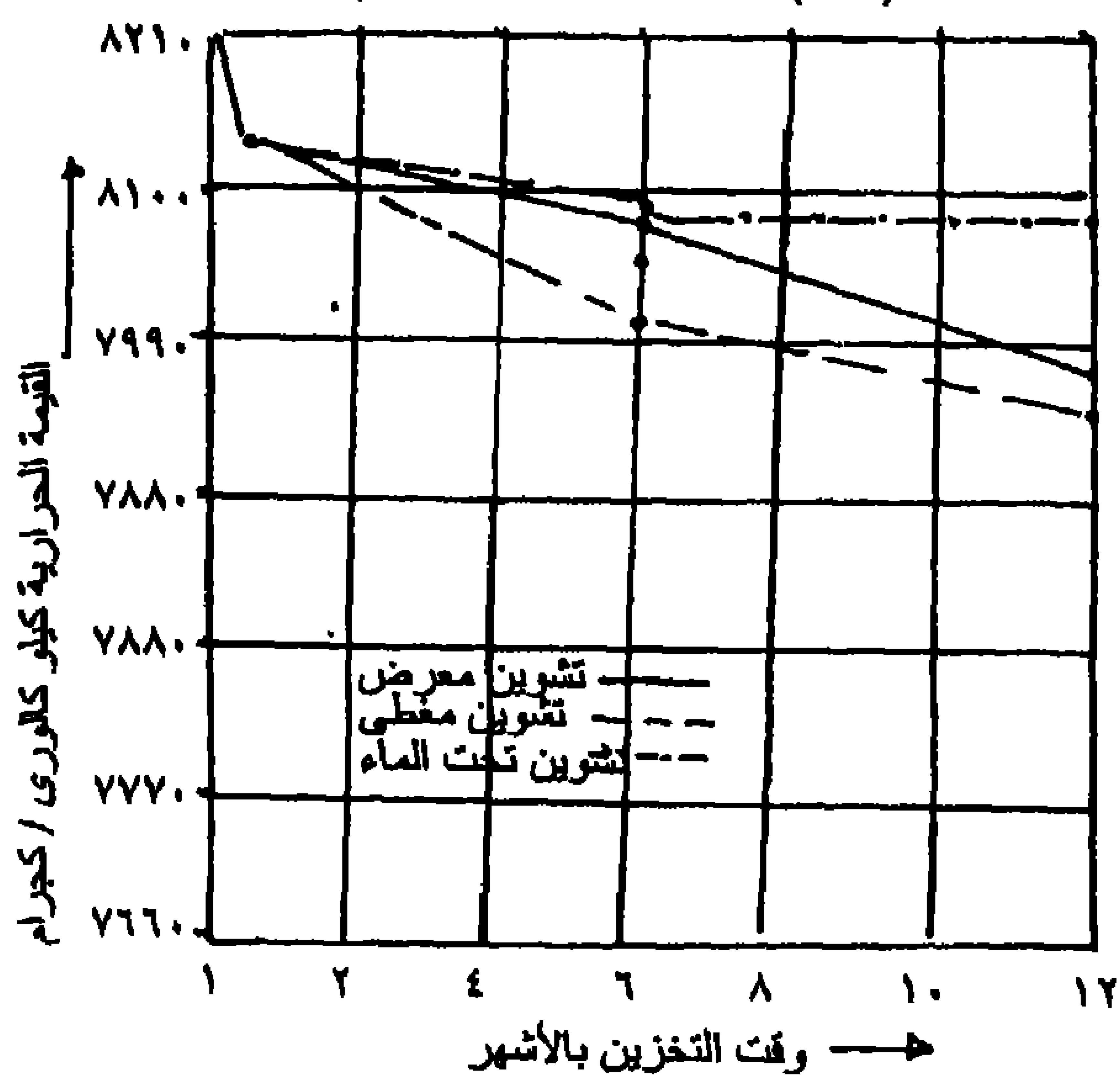
امتصاص الفحم للأكسجين ينتج عنه تلف فى نوعية الفحم. عند وصول امتصاص الأكسجين إلى نقطة التشبع، فإن التلف يتوقف.

التجارب على تأثير الأكسجين على الفحم، أوضحت أن 1% من الأكسجين فى الفحم له نفس التأثير مثل محتوى الفحم من الرماد بنسبة 1%. كلاً من الأكسجين والرماد لهم نفس تأثير ضعف القيمة الحرارية.الشكل رقم (13) يوفر فكرة تقريبية نحو امتصاص الأكسجين بواسطة الفحم مع الوقت. الشكل رقم (14) يوضح تأثير زمن التخزين على القيمة الحرارية للفحم. الشكل رقم (15) يوضح العلاقة بين قيمة التسخين للفحم ونسبة الكربون/ الأكسجين + الرماد مع استمرار ثبات الرماد، زيادة الأكسجين فى الفحم.

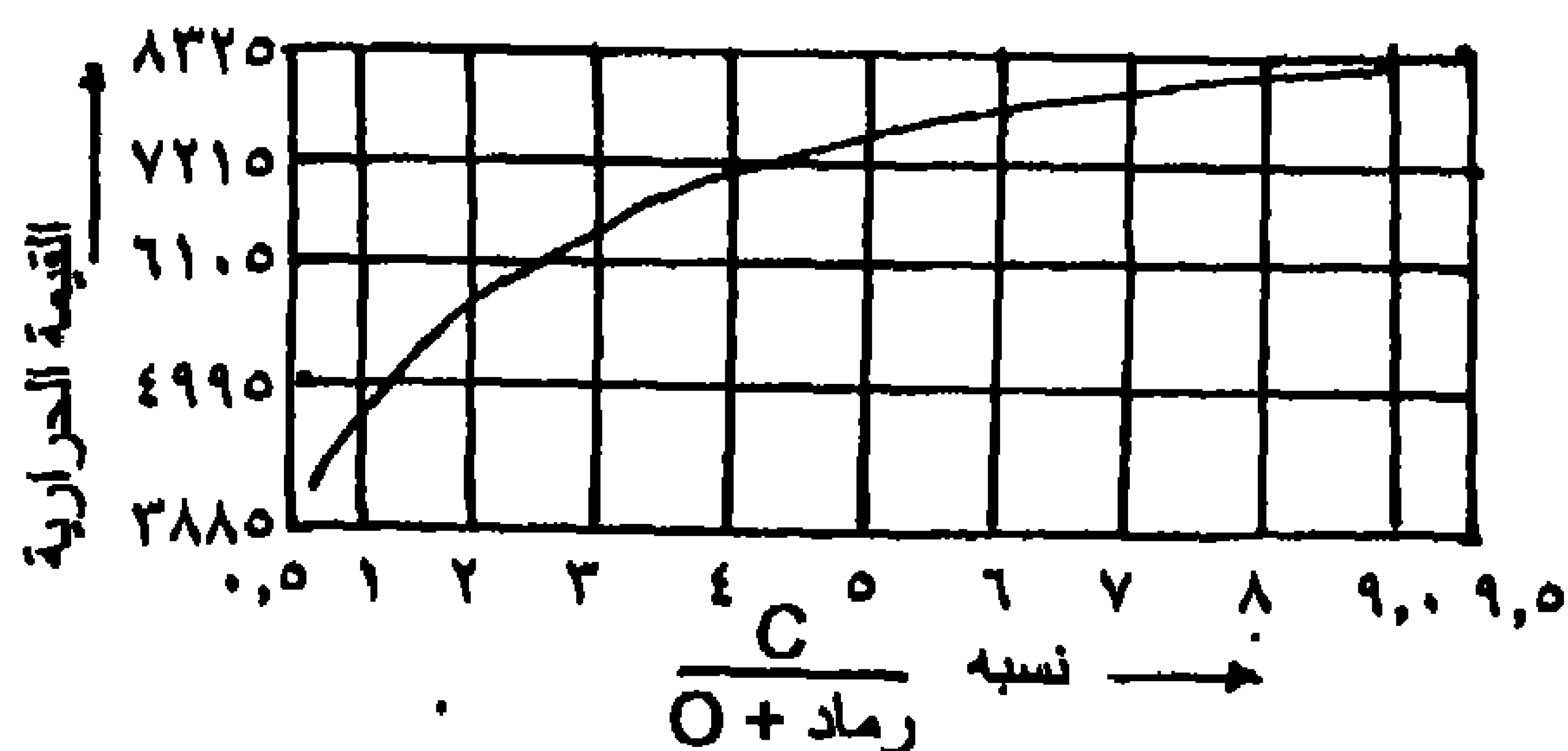
(الأكسجين الممتص)، ستنخفض القيمة الحرارية للفحم. ولكن فى حالة عدم ارتفاع درجة حرارة الفحم أعلا من – 6°م، فإن الفحم البيتومينى سوف يعانى من انخفاض قليل من القيمة الحرارية. مع مراعاة ما سبق، فإنه يجب عدم السماح بتخزين الفحم لمدة طويلة.



شكل (13) معدل امتصاص الفحم للاكجسين



شكل (14) زيادة القيمة الحرارية للفحم عند التجوية



شكل (15) العلاقه بين القيمه الحراريه للفحم والنسبه C رماد+O

فقد الرياح : (Wind Loss)

طبقاً لهبوب الرياح، فقد قدر أنه يتم فقد من 0.5 إلى 1% من الفحم. ولكن تـوفير السيلونات/ المستودعات، الحجرات وتطوير طرق التداول طبقاً للموقف سوف يقلل من الفقد بفعل الرياح.

الفقد على الأرضية : (Carpet Loss)

عموما يتم تفريغ شحنة الفحم من العربات وتخزينها على الأرض والتى لا تكـون معدة لهذا الغرض. ينتج عن ذلك خلط مواد التربة مع الطبقة السفلى للفحم. هذا الفقـد يمكن تجنبه بسهولة برصف أرضية التشوين.

فقد الفحم بسبب الاحتراق التلقائى:

بسبب الاحتراق التلقائى يتم فقد كمية كبيرة من الفحم. ارتفاع درجة حرارة الجـو تساعد على تفاعل الأكسجين مع الفحم فى مساحة التخزين. يبـدأ امتـصاص الفحـم للأكسجين بمجرد خروجه من المنجم، تكون الأكسدة سريعة فى الفحم حديث الخـروج من المنجم عند درجات الحرارة العالية. تم وضع بعض الحقائق نحو هذا الموضـوع كالآتى :

- أكسدة الفحم هى عملية مستمرة تتوقف على الوقت والظروف.
- يزداد معدل الأكسدة مع زيادة درجة الحرارة وخفض حجم حبيبات الفحم.
- لنوع معين من الفحم، توجد درجة حرارة حرجة دونها لا يحدث احتراق تلقـائى. الوصول إلى درجة الحرارة هذه واستمرارها يتوقف على الظـروف الخارجيـة. ولكن عند درجة الحرارة أعلا من درجة الحرارة الحرجة فإن الأكسدة تتوقف على الظروف الخارجية.
- الظروف الخارجية التى تسبب الوصول الأولى لدرجة الحرارة الحرجة هى:

  - مصدر الحرارة الخارجة مثل أشعة الشمس، القرب من مواسير البخار، عـادم الأفران..الخ.
  - صغر حجم حبيبات الفحم والتى تعطى زيادة فى المساحة السطحية التى تلتصق مع الهواء الطلق (الأكسجين).
  - الفحم ذو المحتوى العالى من الرطوبة والأكسجين له درجات حـرارة حرجـة منخفضة نسبياً ويكون معرض للحريق التلقائى.

للتخزين الآمن يجب إتباع الخطوات الإرشادية الآتية:

*** رماد الفحم:**

كلما أمكن ذلك، يتم فصل رماد الفحم واستخدامه أو التخلص منه مبكراً ما أمكن.

*** التهوية:**

لمنع اختراق الهواء إلى كومة الفحم، يفضل حائط من ثلاث أجناب مع أرض صلبه، التهوية يجب خفضها بطرق مختلفة مثل دمك السطح المعرض..الخ.

*** المكان:**

مساحة التخزين يجب أن تكون بعيدة عن مصادر الحرارة الخارجية.

*** ارتفاع الكومة :**

ارتفاع الكومة يجب أن لا يزيد عن 3 متر.

*** الكومة القمعية:**

يتم تجنب الكومة القمعية للفحم، فهى تزيد المساحة المعرضة وتساعد على دخول الهواء داخل الكومة.

*** طول فترة التخزين :**

يجب تخزين الفحم لفترة زمنية طويلة وخاصة أثناء فصول الصيف.

*** كومات صغيرة :**

الهواء يوفر الأكسجين للفحم للاحتراق التلقائى والذى ينتج عنه ارتفاع فى درجة الحرارة، على الجانب الآخر فهو يوفر تأثير تبريد عندما يزداد ويتدفق ويساعد فى تشتت الحرارة. الموازنة بين ارتفاع درجة الحرارة وتشتت الحرارة تتوقف على الظروف المحلية. يلاحظ عموماً أنه فى كومة معينة، يتم احتراق الفحم داخل الكومة، ويحترق بدون لهب حيث يتحول إلى رماد، ولكن خارج الكومة يكون أبرد، ولا يحترق. تشتت الحرارة فى الكومات الأصغر يكون أسرع ولذا فإنه يفضل عدد من الكومات الصغيرة مقارنة بكومة كبيرة.

*** تحرك المخزون :**

الفحم الثابت يجب تحريكه واستهلاكه لتوفير مساحة للفحم الجديد. تخزين الفحم لمدة طويلة يتم تجنبه.

* قضيب الاختبار Test –rod

يتم ملاحظة درجة الحرارة فى أماكن مختلفة من المخزون مرة واحدة على الأقل كل أسبوع وذلك باستخدام قضيب الاختبار. عموماً يعتبر ارتفاع درجة الحرارة إلى 60°م إنذار لبدء الاحتراق التلقائى، مع توقع الارتفاع ألبطئ فى درجة الحرارة خلال الكومة، بما يؤدى إلى الاحتراق بدون لهب داخل الكومة. يجب توفير نقط محبس لمياه الحريق (المطافئ) قريباً من التخزين وذلك لتوفير المياه عند الطوارئ لغمر الفحم الساخن.

* فى حالة وجود لهب داخل الكومة :

أفضل خطوة هى إزالة الفحم الساخن واستخدامه، وعزل الفحم الساخن عن الذى لم يتأثر. الفحم الساخن يتم رفعه ونشره فى شكل طبقة رقيقة على الأرض. فى معظم الحالات هذا ساعد على خفض درجة الحرارة إلى العادية. فى بعض الحالات نقع الفحم المشتعل بالماء الزائد وجد أنه مؤثراً. رش كمية صغيرة من الماء تزيد من شدة الحرارة/ الاشتعال بدلاً من التبريد ومن المحتمل أن هذا يرجع إلى تكون CO و H_2 وكلاهما قابل للاشتعال.

الفصل السادس

الوقو المسحوق

Pulverised Fuel

6

معدل احتراق الوقود الصلب بطئ بسبب صعوبة الالتصاق بين الوقود والأكسجين. يمكن زيادة معدل الاحتراق بزيادة المعدل الذى يتم به دفع الهواء ولكن هذا يعنى الإمداد بالهواء الزائد بما ينتج عنه فقد فى الحرارة. كذلك يمكن زيادة معدل الاحتراق بتحويل الوقود إلى مسحوق بحيث يحدث الالتصاق بين الوقود والهواء بسهولة.

فوائد تحويل الوقود الصلب إلى مسحوق

- يمكن من الخلط المتجانس والتام مع الهواء الضرورى للحرق ولذلك يمكن أن يتم احتراقه كليا.
- يمكن تداوله بسهولة مثل الوقود السائل ويمكن نقله خلال المواسير.
- يمكن التحكم بسهولة فى درجة حرارة الفرن بزيادة أو خفض معدل الاحتراق باستخدام محبس مثل الوقود السائل/الغاز.
- الجو داخل الفرن يمكن بسهولة استمراره كمؤكسد أو كمختزل والذى له ميزه كبيرة فى الأفران الميتاليرجية.
- يمكن استخدام الفحم منخفض النوعية مع الحذر من الفحم عالى المحتوى من الرماد لتجنب حمل الغبار وحبيبات الرماد نحو الجو.
- الحرق يمكن أن يتم بنسبة قليلة من الهواء الزائد، لذلك فإنه يمكن تحقيق درجة حرارة عالية للهب وكفاءة عالية.
- أقصى كفاءة تكون ممكنه بسبب تنظيم معدل الإمداد بالوقود والإمداد بالهواء وبالتحكم الآلى.
- انخفاض العمالة ومعظم الصيانة تكون خارج الفرن.
- مرونة أكبر فى التحكم. وخفض الفقد.

عيوب الوقود المسحوق:

- تكاليف التجفيف والطحن مرتفعة نسبياً.
- أتربة الوقود الدقيقة يمكن أن تحمل إلى الجو مع غاز المدخنة.
- يوجد احتمال نحو تكون الخبث على الحوائط الحرارية وبطانة الفرن.
- تحتاج إلى مساحة فراغية للاحتراق أكبر لإكمال الاحتراق والانتقال الحراري وتجنب ترسيب السناج فى الأنابيب أو المدخنة.
- قطع الشغل فى الفرن يمكن أن تتلوث بالرماد من الفحم.
- استخدامه ينتج عنه تآكل بالاحتكاك فى أجزاء غلاية الضغط بواسطة الرماد المتطاير المحتجز فى الغازات العادمه بما ينتج عنه زيادة تكاليف الصيانة للغلاية.
- حدوث تلف كبير بالاحتكاك لريش مراوح تيار الهواء الداخل بفعل الرماد المحتجز فى الغاز العادم.
- تكاليف التشغيل والصيانة لوحدة السحق مرتفعة.
- حرق فحم الانثراتيت يواجه صعوبة.

آلية حرق مسحوق الفحم :

مسحوق الفحم يحدث له الحرق الكامل فى ثلاث خطوات.

- مع تصاعد المادة المتطايرة يحدث بعض التغير فى شكل وحجم الحبيبات فى مرحلة ما قبل الحرق.
- لذلك يحدث اشتعال واحتراق للمادة المتطايرة.
- أخيراً، يحدث احتراق للمخلفات الكربونية.

مسحوق فحم التكويك من الكرات الجوفاء رقيقة الجدار يسمى سينوسفير (Cenosphere). الكرات الكبيرة يكون حرقها أكثر صعوبة مقارنة بالكرات الصغيرة. كلما ارتفعت درجة حرارة التكوين، كلما صغر الحجم وزادت سرعة الاشتعال.

السينوسفير لا يتكون أثناء احتراق الفحم ضعيف التكويك أو الفحم الذى لا يتكوك. تحدث بعض التجزئه مع المادة شديدة التطاير. المتبقى الصلب من المادة عالية التطاير من الفحم يكون أكثر نشاطاً تفاعلياً عن الفحم ذو المحتوى المنخفض من مادة التطاير (مثال فحم الأنثرائيت). حرق الصلب المتبقى يتطلب وقت أكثر عن المادة المتطايرة،

لذلك فإن معدل الاحتراق يتحدد طبقاً لقابلية التفاعل للمخلفات الصلبة المتبقية. عند 800 – 1000°م يتوقف المعدل أكثر على معدل تسرب الأكسجين نحو السطح. زيادة معدلات الاحتراق يمكن تحقيقها بزيادة الحركة النسبية بين الهواء والجسيمات أى بالاضطراب (Turbulence).

كلما كانت غرفة الاحتراق صغيرة وقلة المواد المتطايرة، كلما كان الطحن يجب أن يكون أكثر تجانساً وحجم حبيبات أصغر. الفحم ذو المرتبة العالية يتطلب طحن دقيق. عموماً، يجب طحن الفحم بحيث 80% منه يمر خلال المنخل (200 Mesh). زيادة الطحن سيكون غير اقتصادى نظراً لارتفاع طاقة الطحن.

عادة، تستخدم مطحنة الكرات لطحن الفحم. ولكن، استخدام طواحين دفع الهواء مثل طاحونة (Ray mond) يقلل ضرورة التجفيف مثل الطحن عدا فى حالة الفحم شديد البلل. خلافاً لذلك يتم استخدام المجففات المستخدمة للغاز الساخن كوسط تجفيف لتجفيف الفحم.

يتم إقامة عدد من السيلكونات قرب قاعدة المدخنة لإزالة الغبار من غاز المدخنة قبل التصرف إلى الجو.

الهواء السابق تسخينه (حتى درجة حرارة 110- 300°م) يمكن استخدامه لنقل الفحم خلال مواسير نحو الموقد. يتم استخدام درجة حارة منخفضة للتسخين المسبق للفحم منخفض الرتبة وذو المحتوى العالى من المواد المتطايرة والتى يمكن أن تشتعل بسبب انخفاض درجة حرارة اشتعالها، ولكن لحرق الأنثراتيت (حيث المحتوى المنخفض من المواد المتطايرة) فإنه يمكن استخدام درجة حرارة تسخين مسبق مرتفعة.

محطات الطاقة الحرارية وأفران الأسمنت الدوارة تحرق الفحم فى شكل مسحوق. طاقة موقد الوقود المسحوق محدودة بحجم فراغ الحرق فقط. تستخدم مطاحن الكور أو مطاحن الصدمة لسحق الفحم. أفران الوقود المسحوق تتوقف على رتبة الفحم مثال، 60% خلال فتحة المنخل (200Mesh) أى (0.07 مليمتر) للفحم دون البيتومينى والفحم البنى وحتى 85% لفحم الانثراثيت. ما يجب حجزه على فتحة المنخل (50Mesh) (0.3 مليمتر) لا يزيد عن 2%. مرور الهواء السابق تسخينهُ فوق الفحم أثناء طحنه، يرفع من طاقة ماكينة الطحن نتيجة تجفيف الفحم، وينقل كذلك الفحم نحو الموقد ويعمل كهواء أولى (والذى يمثل 15–20% من أجمالى هواء الاحتراق). المحتوى من المواد الصلبة ودرجة حرارة خليط الفحم والهواء الأولى عادة تظل عند 0.5 كجرام/ المتر

المكعب، 70 – 80 ْم على التوالى. في الوحدات الحديثة ذات نظم الحرق المباشـــرة، تقوم وحدة الطحن بالتغذية المباشرة للموقد بمسحوق الفحم وذلك تجنباً لحدوث مخاطر الانفجار من خليط الفحم والهواء واستعداد الفحم المخزن ليصبح في شكل حبيبات.

الفصل السابع

استخدامات الفحم

7

يستخدم الفحم فى الآتى :

* الحرق المباشر وإنتاج الحرارة .
* توليد البخار لإنتاج الكهرباء (تقريباً رطل واحد من الفحم يتم حرقة لتوليد واحد كيلوات ساعة من الكهرباء).
* صناعة الكوك وغاز الفحم (غاز أفران الكوك المستخدم كوقود، غاز المولدات، غاز الماء الذى هو مزيج من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون).
* صناعة الوقود السائل المخلق.
* التغويز لإنتاج السماد النيتروجينى من الغاز المخلق.

الاستخدامات باستثناء الوقود للفحم البيتومينى والأنواع ذات الرتبة الأدنى.

- إنتاج الفحم المنشط المستخدم فى إزالة لون الجلسرين والمنتجات البترولية.
- المعالجة بحامض الكبريتيك المركز لتكوين عامل التبادل القاعدى المستخدم فى عملية معالجة المياه.
- استخدامه كمادة تلوين فى صناعة البويات.
- يستخدم مسحوق الفحم فى صناعة الديناميت.
- يستخدم كوسيط ترشيحى فى عمليات مختلفة بسبب خفة وزنه، وكونه مادة كيماوية خاملة، وانخفاض تكلفته.
- كربنة الفحم البيتومينى تنتج كيماويات مثل القار، البنزول، الأمونيا، والعديد من الكيماويات الأخرى.
- يستخدم فى صناعة الفرجون الكربونى (Carbon Brush)
- يستخدم فى الأفران المنزلية.

استخدام فحم المستنقعات (Peat)

يمكن كربنته لإنتاج الغاز والكوك. كذلك يتم تصنيعه فى شكل قوالب لاستخدامه كوقود منزلى.

استخدام فحم اللجنيت:

- فى صناعة غاز المولدات (Producer Gas)
- فى توليد الطاقة الكهربية.
- فى التغويز لإنتاج السماد النيتروجينى.

استخدام فحم الأنثراثيت:

فى إعادة كربنة الفحم – فى صناعة أقطاب الكربون، الفرش، أجزاء البطارية، المقاومات، الكربون الحرارى، مواد الإنشاء المقاومة للتآكل، كوسيط ترشيحى وكمادة تلوين.

فى الخلط مع فحم التكويك لمراجعة الانتفاخ وتحسين نوعية الكوك.

الفصل الثامن

دراسة مقارنة
للوقود الصلب والسائل والغازى

8

الوقود الصلب، السائل والغاز المتاح تجارياً هو الموضح فى الجدول (8/1) الآتى:

جدول (8/1) أنواع الوقود

صلب	سائل	غاز
الفحم الحجري (Coals) فحم الكوك (Cokes) وقـود سـقاط الفحـم (Briquettes) حبيبات الفحم (Coal Middings)	الجازولين الكيروسين الديزل المازون (Fuel Oils) وقود قطران الفحم القطران	الغاز الطبيعى غاز المولدات السائل LPG غاز الفرن العالى غاز فرن الكوك غاز المولدات (Producer Gqs) غاز الاستصباح Coal Gas

هناك العديد من العوامل التى يلزم مراعاتها عند اختبار الوقود أو نـوع الوقـود سواء كان صلباً أو سائلاً أو غازاً لغرض معين. العوامل الرئيسية هى:

- نوع التسخين بالنسبة للعملية سواء مستمرة أو متقطعة. الفحم، الكـوك، غـاز المولدات وغاز الماء (مزيج من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون) من الواضح أنها ليست مناسبة فى العمليات المتقطعة.
- وفرة نوع الوقود والاعتماد عليه.
- سعر الوقود تسليم الموقع حيث بعض الوقود يحتاج على تخزين ومعدة للتغذية كما فى حالة المازوت الثقيل وبعض أنواع وقود قطران الفحـم حيـث يلـزم خطوط تسخين عالية التكلفة.
- كفاءة عملية التسخين بالنسبة للوقود الذى تم اختباره. الوقود مرتفع الـسعر ذو الكفاءة العالية عند الاستخدام يكون اقتصادياً مقارنة بالوقود الرخيص والذى له كفاءة متدنية.

- نسبة تكلفة عملية التسخين إلى تكلفة المنتج النهائى. إذا كانت هذه النسبة منخفضة فإنه عندئذ يلزم الأخذ فى الاعتبار الوقود ذو الرتبة العالية غالى السعر.
- الأثر السلبى للوقود على نوعية المنتج النهائى.
- أهمية وفرة مساحات التخزين للوقود.
- درجة التحكم التقنى اللازم لضمان جودة المنتج النهائى.
- نظافة والأمان الصحى لظروف العمل.
- الوقود الذى يتم اختياره يجب أن يحترق بدون دخان.
- القرار النهائى للاختيار قد يتوقف على مكان الإنتاج ومواقع الاستهلاك وطريقة التسليم الممكنة.

الوقود الصلب :

المميزات :

- يلزم للتخزين أى سطح مستوى مثبت.
- يمكن استخدام نسبة أكبر من القيمة الكلية الحرارية للوقود الصلب ذلك بسبب انخفاض محتواه من الهيدروجين.
- محتوى الوقود الصلب من الكبريت يكون منخفضاً نسبياً بما يسبب انخفاض فى التلوث الجوى وكذلك فى تآكل المعدات.
- الوقود الصلب، رخيص وسهل التداول، هذا بجانب عدم الحاجة إلى آلية حرق معقدة.
- يمكن سحقه مع مرونة الوقود السائل.
- رماد الفحم خالى من مركبات الفناديوم التى تكون رواسب عدوانية على أجزاء غلايات الضغط الساخنة.

العيـــوب :

- وجود مشاكل غبار أثناء التحميل والتفريغ. النقل من وعاء إلى آخر يسبب تفتت بما ينتج عنه تصاعد غبار ورماد الفحم.
- يلزم عمالة كثيرة لتحريك الوقود الصلب ثم لترسيب الرماد ..الخ.
- يلزم مساحة كافية للتخزين.

- أثناء التخزين يحدث تلف للفحم مسببا خفضا فى الحجم وفى القيمة الحرارية.
- يحتمل حدوث احتراق تلقائى واشتعال اللهب أثناء التخزين.
- يسبب وجود الرماد والمخلفات الاحتراق وهذه تسبب مشاكل. يحدث فقد حرارى فى الرماد – الرماد يسبب المشاكل الآتية فى الفرن.

أ– الرماد يقلل من وصول الهواء إلى مصبعة الفرن، بما يسبب الاحتراق الغير متساوى وقد ينتج رماد الفحم (Clinker) والذى يقلل من كفاءة الفرن وتلف مصبعة الفرن الحديدية (Grate).

ب– الرماد المتطاير يقلل من قدرات الفرن/ الغلاية، مسببا التآكل والبرى بالاحتكاك، المسخنات الفائقة (المحمصات Super Heaters)، والمقتصد (أنابيب التغذية حول مدخنة الفرن Economisers) ومعدة التسخين المسبق للهواء (Preheaters). وهو كذلك يقلل من وصول تيار الهواء ويلوث الجو.

- تداول الرماد عملية مكلفة وقذرة.
- الكفاءة الحرارية ليست مرتفعة حيث يلزم هواء زائد للحرق التام للوقود الصلب.
- حرق الفحم يسبب البلى بالاستعمال العادى (Wear and tear) على المصبعات والبطانة الحرارية.

الوقود السائل :

المميزات :

- يمكن تخزينه بسهولة أكثر من الوقود الصلب.
- بالنسبة لنتائج التسخين المتساوى، فإن الوقود السائل يشغل مساحة أقل وله وزن أقل من الوقود الصلب.
- يمكن تداوله بسهولة وبسرعة مع عمالة قليله.
- لا يصاحب استخدامه وجود رماد أو مخلفات حرق رمادية.
- يمكن بسهولة تنظيم حرق الوقود السائل.
- يمكن تصميم مواقد الزيت للحرق بكفاءة خلال مجال كبير من خرج الحرارة.
- التغير المفاجئ فى الحرارة المطلوبة يمكن تحقيقه بسرعة مقارنة بالوقود الصلب مثل الفحم.

- ليست هناك حاجة فى عمل طبقة من السائل مع الوقود السائل كما هو الحال مع الفحم عند استخدامه فى الأفران أو الغلايات، ذلك لأن البدء فى الإشعال سريع وسهل.
- الزيوت يمكن حرقها عند معدلات اشتعال أعلا من الفحم عدا حالـــة مـــسحوق الفحم.
- يحتاج إلى كمية أقل من الهواء الزائد مقارنة بالوقود الصلب بما يحقق زيادة فى الكفاءة الحرارية ودرجة حرارة اللهب.
- تداول الوقود السائل أكثر انتظاماً فى المكونات مقارنة بالفحم. هذا بجانب أنـــه ليس هناك مشاكل مصاحبة للغبار.
- ليس معرضاً للاشتعال التلقائى والتلف أثناء التخزين كما فى حالة الفحم.
- يمكن استخدامه فى محركات الاحتراق الداخلى.
- الزيوت ذات المحتوى المنخفض من الكبريت تعتبر بعد الغاز بالنسبة للنظافـــة وإمكانيات التحكم.

العيـــوب :

- يلزم عمل الاستعداد المسبق الخاص بالتخزين، السخانات، التغليـــف وخطـــوط المواسير.
- بسبب المحتوى العالى نسبياً من الهيدروجين مقارنة بالفحم، فإن نسبة أكبر من القيمة الحرارية الكلية للوقود السائل لا يمكن استخدامها.
- المحتوى من الكبريت فى معظم الزيوت البترولية يكون مرتفعاً مقارنة بالفحم، لذلك فإنه تظهر مشكلة لتلوث الجو وتآكل المعدة.
- مركبات الفناديوم الموجودة فى الزيوت تكون رواسب عدوانية على الأجـــزاء الساخنة تحت ضغط فى الغلايات.

الوقود الغازى :

المميزات :

- لا توجد مشاكل الرماد ورماد الفحم. الحرق يكون نظيفاً بدون دخان.
- يحتاج إلى أقل كمية من الهواء الزائد للحرق الكامل بما يعطـــى أعـــلا كفـــاءة حرارية.
- السهولة فى تحقيق جو مؤكسد أو مختزل داخل الفرن بالوقود الغازى.

- يمكن قياسه بسهولة بخطوط المواسير مع انخفاض قليل فى الضغط وبذا يحتاج إلى طاقة ضخ منخفضة.
- يمكن استخدامه فى محركات الاحتراق الداخلى.
- الوقود الغازى يمكن تحضيره فى مكان مركـزى وتوزيعـه خـلال خطـوط المواسير.
- الوقود الصلب الغير مناسب للاستخدام المباشر يمكن تحويله إلى الوقود الغازى مع الحصول على منتجات جانبية ذات قيمة ثمينة.
- مركبات الكبريت من الغازات يمكن إزالتها بسهولة وبتكلفة بسيطة.

العيوب :

- يعطى أنواع الوقود الغازى عالى السمية (مثل غازات الفـرن العـالى، غـاز المحول ..الخ) ومتفجره، لذلك فإنه يلزم الحرص عند التداول والاستخدام.

الفصل التاسع
اختيار الفحم لمختلف الاستخدامات

9

هناك عوامل كثيرة يجب أن تراعى مثل استخدام الفحم فى غرض معين.

1. الفحم فى الأغراض الميتاليرجية: (لتصنيع الكوك):

فحم التكويك يجب أن يكون:

- قوى وصلب (طبقاً لمؤشر التشظى والتحطم (Shutter index)، مؤشر البرى (Abrasion index)، مؤشر (Micum).
- ذو محتوى منخفض من الرماد، الكبريت والفوسفور.
- ذو نوعية متجانسة.

عند انخفاض رتبة فحم التكويك فإن خواص التكويك تنخفض كذلك. الفحم عالى الانتفاخ عند استخدامه منفرداً ينتج كوك ضعيف حيث نشاطه عالى جداً، لذلك يجب خلطه مع فحم ضعيف التكويك، الأنثراثيت، فحم البخار، حبيبات الكوك، أو الفحم الغير متفحم والغير مكوك، بهدف الحصول على كوك نشط نسبياً مع أقصى قوة وصلابة.

المثالى، فحم التكويك يجب أن يحتوى على 7% رماد بحيث أن الكوك المنتج يكون محتواه من الرماد 10%.

محتوى الفحم الميتاليرجى من الكبريت يجب أن يقل عن 1% والفوسفور يجب أن يكون حوالى 0.01% فى الكوك. المواد المتطايرة يجب أن تكون ما بين 22-36%، مؤشر انتفاخ البوتق Crucible swelling index يجب أن يكون من 4 إلى 9. مؤشر التكويك (Caking index) للفحم يمكن أن يكون حوالى 22. ثبات نوعية فحم التكويك يتم الحصول عليها بالنظافة، الطحن وخلط الفحم. الكوك المنتج يجب أن يكون طبقاً للمواصفات الآتية (Gray – Kling coketype G1 to G9).

2. الفحم لإنتاج الغاز:

الفحم لإنتاج الغاز يجب أن:

- يكون له محتوى عالى من المادة المتطايرة بحيث يكون إنتاج الغاز غزير.

- محتوى منخفض من الرماد (حوالى 8%).
- محتوى منخفض من الكبريت (1-1.2%).
- خواص تكويك ضعيفة بحيث عدم حدوث انصهار لطبقة الكوك أثناء التغويز.
- درجة حرارة انصهار الرماد تكون عالية بما يحقق تجنب تكوين حبيبات الرماد (Clinker).

الفحم لإنتاج البخار:

الفحم المستخدم فى الغلايات لتوليد البخار يسمى (Steam coal). غالباً كل الأنواع الأخرى من الفحم الغير مناسبة للكربنة أو التغويز يمكن أن تستخدم فى إنتاج البخار. حتى أن حبيبات الفحم (المنتجة من غسيل الفحم) المحتوية على حتى 45% من الرماد يمكن طحنها واستخدامها فى الغلايات.

الفحم فى عمليات الاحتراق:

النوعيات المطلوبة فى الفحم لعمليات الاحتراق هى:

- القيمة الحرارية يجب أن تكون مرتفعة.
- المحتوى من الرماد يجب أن يكون قليلاً.
- الرطوبة يجب أن تكون منخفضة.
- يجب أن يكون حجم الحبيبات متجانساً، مع عدم وجود غبار وكتل ضخمة.
- بالإضافة إلى ما سبق فإن المحتوى من الرماد يجب أن يكون مقاوم للحرارة وغير قابل للانصهار فى الفرن. الفحم ذو المحتوى من الرماد القابل للانصهار سيكون كمية كبيرة من الخبث والتى قد تنفش فوق المصبعة الحديدية إذا كانت درجة الحرارة عالية بما فيه الكفاية.

لقد تم تقسيم الفحم على أساس درجات حرارة نقطة الانصهار/ الليونة كالآتى:

- الدرجة I : الفحم حيث الرماد لا ينصهر عند 1427ْم.
- الدرجة II: الفحم حيث درجة حرارة انصهار الرماد ما بين 1427ْم 1204ْم.
- الدرجة III: الفحم حيث درجات حرارة انصهار الرماد أقل من 1204ْم
- الفحم من الدرجة III يعتبر أسوأ أنواع الفحم من وجهة نظر تكون خبث الفحم (Clinker) ويجب عدم استخدامه فى الغلايات.

- خواص تكوين الخبث للفحم من الدرجة II تتوقف على طبيعة المادة المعدنية فى الفحم ونوع معدة الوقاد. الفحم من الدرجة I هو أفضل أنواع الفحم من وجهة نظر تكوين الخبث ويمكن استخدامه فى الغلايات بدون حدوث أى مشاكل.

الفحم الذى ينتج كوك صلب غير مسامى يجب تجنبه نظراً لأنه ليس حر الحرق بما فيه الكفاية لإمكان الزيادة المفاجئة فى الحمل على الغلاية. هذا بالإضافة إلى أنه يكون من الضرورى الهواء الزائد لتجنب الفقد الزائد فى الكربون فى المخلفات الصلبة. لذلك فإن فحم التكويك القوى يجب تجنبه.

فى حالة استخدام الفحم فى الغلايات التى يتم الإشعال فيها يدويا فإن الفحم يجب أن يكون خالياً من الكتل الكبيرة (والتى تزيد عن 7.5 سم^3) ويجب أن يحتوى على القليل جداً من العفار (أقل من 4 فتحة المنخل (4Mesh)) وخاصة فى حالة استخدامه للإشغال اليدوى للغلاية.

الكبريت فى الفحم يجب أن يكون منخفضاً. خليط حامض الكبرتيك وحامض الكبريتوز المتكون نتيجة حرق الكبريت قد يسبب مشاكل خطيرة بالنسبة للتآكل فى كل من سخانات الهواء وأنابيب التسخين حول مدخنة العادم (Economizers).

الفصل العاشر

المواد المعدنية فى الفحم – تكون الرماد والخبث

Mineral Matter In Coal – Ash And Clinker Formation

10

المواد الموجودة فى الفحم موضحة فى الجدول التالى (10/1):

فى الحالة العادية	النسبة المئوية لإجمالى المادة المعدنية
السيليكا وسليكات الألومنيوم	50 – 90%
البيريت ($Fe\ S_2$)، كربونات الحديدوز، كبريتات وسيليكات الحديدوز والحديديك	صفر – 20%، وعادة أقل من 10% إذا كان الرماد الناتج له درجة حرارة انصهار عالية.
كربونات ، كبريتات، سليكات الكالسيوم	صفر – 20%
كربونات وسليكات المغنسيوم	صفر – 8%
كلوريد، كربونات وسليكات الصوديوم والبوتاسيوم	صفر – 4%
أكسيد التيتانيوم	صفر – 2%
كربونات وسليكات المنجنيز	آثار قليلة
الكبريت فى مادة الفحم فى شكل الكبريتات والكبريتيدات (Snlphides)	0.5 – 10%
أكاسيد الفوسفور، الجاليوم، الجيرمانيوم والنيكل، البريليوم ..الخ	أقل من 1%

معظم المواد المعدنية فى الفحم تكون فى شكل طفل مخلوطاً مع السيليكا، السيليكات، والمركبات الأخرى للحديد، الكالسيوم، المغنسيوم، التيتانيوم والمواد القلوية.

عند اشتعال الفحم، فإن المركبات الأصلية تتحلل والمواد المتبقية قد تتفاعل مع مشتقات أخرى من رماد الفحم مثل الكبريتيدات، الكبريتات ولكربونات التى تتحلل أو تتأكسد تاركة شقها القاعدى حراً حيث يتحد مع الزائد من السيليكا، حيث يفقد الطفل ماء التميؤ.

لذلك، فإن الرماد المتروك عند حرق المواد المعدنية ليس مقياساً حقيقياً لطبيعة أو كمية المواد المعدنية الموجودة أصلاً فى الفحم.

الرماد المنتج بعد حرق الفحم يختلف عن المادة المعدنية الموجودة فى الفحم والتى منها قد تكونت. وهو أقل من المادة المعدنية الأصلية بكمية الرطوبة المتحدة وثانى أكسيد الكربون الذى تم طرده من الطفل ومن المواد المعدنية الأخرى أثناء حرق

الفحم، وكذلك بالفرق فى الوزن ما بين المادة المعدنية الموجودة أصلاء، (مثل كبريتيد الحديد) والمادة المنتجة منها عند الحرق (مثل أكسيد الحديديك). تقريباً المادة المعدنية فى الفحم هى 10% أكثر من الرماد الحقيقى المكون عند حرق الفحم.

مكونات الرماد (Composition of Ash)

المكونات الكيميائية للرماد تختلف طبقاً لنوع الفحم. وهى تتوقف على طبيعة المادة المعدنية الموجودة أصلاً فى سليلوز النبات الذى تكون منه الفحم وكذلك طبقاً لمحتوى الطين من المواد المعدنية والماء الذى يتسرب خلال مستنقع فحم المستنقعات.

جدول (10/2) نسبة الرماد فى نوعين من الفحم

مكونات الرماد	نسبة الرماد فى نوعين من الفحم	
السيليكا	60 – 40	40 – 25
ألومينا	25 – 20	40 – 20
أكسيد الحديديك	25 – 5	صفر – 30
أكسيد الكالسيوم	15 –1	10 – 1
أكسيد التيتانيوم	3 – 0.3	صفر – 3
القلويات	4–1	6–1
ثالث أكيد الكبريت	–	12–1

يتكون الرماد عادة من السيليكا، الألومينا، أكسيد الحديد وكميات صغيرة من الجير والمجنيزيا والقلويات الأخرى.

حساب المواد المعدنية :

يتم حساب المواد المعدنية فى الفحم من المعادلات.الآتية :

1– معادلة (Parr's)

$$M = 1.08A + 0.55\,S$$

حيث :

M = نسبة الملوثات المعدنية فى الفحم

A = نسبة الرماد فى الفحم (الموجود بعد الحرق)

S = نسبة الكبريت الكلى فى الفحم

هذه المعادلة مبنية على فرضية غير صحيحة أن كل الكبريت يكون موجوداً فى الفحم فى شكل الكبريتيد (Pyrites) وكذلك لم يتم عمل حساب لثانى أكسيد الكربون الموجود فى الفحم.

2- معادلة : King, Maries and Crossley (KMC)

$$M = 1.09A + 0.5\,Spyr + 0.84\,CO_2 - HSO_{3ahs} + SO_{3coal} + 0.5Cl$$

الرموز الزائدة فى معادلة (KMC) تمثل النسبة الموجودة بالتحليل لمكونات الفحم أو الرماد. أى :

Spyr = الكبريت فى شكل الكبريتيدات (Pyritic) الموجود فى الفحم

CO_2 = CO_2 الموجود فى الفحم فى شكل كربونات

SO_{3ash} = الكبريتات فى الرماد

SO_{3coal} = الكبريتات فى الفحم

Cl = الكلور فى الفحم

3- معادلة (KMC) التى تم تعديلها بواسطة هيئة الفحم الدولية وهى:

$$M = 1.13A + 0.5\,Spyr + 0.8CO_2 - 2.8\,S_{ash} + 2.8\,Sulphur + 0.5\,Cl$$

حيث كنسبة من الفحم الجاف.

A = الرماد الناتج من الحرق

Spyr = الكبريت (Pyritic) فى الفحم

CO_2 = ثانى أكسيد الكربون فى الفحم

S_{ash} = إجمالى الكبريت فى الرماد

Sulphur = الكبريت الموجود فى شكل كبريتات فى الفحم.

Cl = الكلور الكلى فى الفحم

4- معادلة جمعية أبحاث استخدام الفحم البريطانية (B.C.U.R.A) :

$$M = 1.1A + 0.55S + 0.74\,CO_2 - 0.32$$

حيث :

A = الرماد

S = الكبريت الكلى

CO_2 = ثانى أكسيد الكربون الكلى

للتقدير البسيط $M = 1.1\,A$

انصهار رماد الفحم وتكوين الخبث :

Fusion Of Coal Ash And Clinker Formation

عند تسخين رماد الفحم، فإنه يبدأ فى الليونة ثم أخيراً ينصهر. درجة الحرارة هذه تسمى نقطة انصهار الرماد. مكونات الرماد تؤثر على درجة حرارة الانصهار. كلما زادت درجة حرارة نقطة الانصهار للرماد، كلما كانت نوعية الفحم أفضل. تزداد نقطة انصهار الرماد بزيادة محتواه من الألومنيوم والسيليكون. ولكن وجود المواد $Ca(OH)_2$, MgO_2 , Fe_2O_3 , FeO_2 , Fe_2S , $FeCO_3$, $CaCO_3$, Na_2O , K_2O يقلل من نقطة الانصهار للرماد. أنواع الفحم المنتجة للرماد الأحمر القاتم والذى به محتوى مرتفع من الكبريت له درجة حرارة انصهار رماد منخفضة.

الخبث (Clinker) هو كتلة صلبة من الحبيبات الحرارية للرماد، دقائق الفحم، الرماد المنصهر. إذا كانت درجة حرارة انصهار رماد الفحم منخفضة فإنه ينصهر عند حرق الفحم على المصبعات الحديدية (Grates). وعند انصهار هذا الرماد، فإنه يتكون الخبث.

تكوين الخبث يزداد بالعوامل الآتية :

- انخفاض نقطة الانصهار للرماد. فى ظروف الحرق الطبيعية فإن أدنى نقطة انصهار آمنة للرماد هى 51300م. الرماد ذو نقطة انصهار أقل من 51100م يكون معرضاً لتكوين الخبث. نقطة الانصهار لرماد الفحم تتغير ما بين 51000م على 51700م.
- الفحم ذو القيمة الحرارية العالية والمحتوى الثابت من الكربون يكون أكثر عرضة لتكوين الخبث. فحم البخار ذو المحتوى المنخفض من المواد المتطايرة وفحم الأنثراثيت يتطلب دفع قوى للهواء وارتفاع درجة حرارة طبقة الوقود. تلك العوامل تعجل من مشاكل تكوين الخبث.
- طبقات الحرق الكثيفة أكثر خطورة عن الطبقات الرقيقة، ذلك لأن ظروف الاختزال تسود فى الطبقات السميكة والتى تكون (Ferrous sulphides) وأكسيد ذو درجة حرارة انصهار منخفضة.
- تعرض كتل الرماد والفحم المتبقى إلى حرارة الفرن لفترة زمنية طويلة (والذى يسمى انضاج حرارى (Soaking) يكون غير مرغوباً فيه.
- الرماد اللين أو المنصهر يلتصق سريعاً فى الأفران الساخنة مقارنة بالباردة. التبريد بالماء يمنع مشاكل الرماد والتصاق الخبث على الحوائط الجانبية للفرن.

- الفحم القذر المحتوى على كمية مرتفعة من الحديد والكبريت يؤدى إلى تكوين الخبث فى الفرن.
- الهواء الأولى الذى يتم تسخينه مسبقاً يعجل من مشاكل الخبث على المصبغات.

الآثار السلبية لتكوين الخبث :

- الخبث يعمل على انسداد مصبعة الفرن (Grate) ويقلل من تدفق الهواء بسبب انسداد المسافات بين حبيبات الفحم على المصبعة بما ينتج عنه عدم تجانس الحرق للفحم على المصبعات وبذا تنخفض الحرارة المنتجة وعدم تجانس توزيع الحرارة.
- الخبث يحتجز فى داخله بعض من الفحم الغير محترق والرماد وبذا يسبب فقد فى الوقود.
- إزالة الخبث من المصبعة يشكل صعوبة بالغة.

الفصل الحادى عشر

خواص واختبار الفحم

Properties And Testing Of Coal



التحليل التقريبى للفحم :

يشمل التحليل التقريبى للفحم: تعيين الرطوبة، المادة المتطايرة، الرماد، والكربون المثبت.

1- تعيين محتوى الفحم من الرطوبة:

الفقد فى وزن الفحم بسبب التسخين لكمية موزونة من عينة الفحم لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة 105°م هو محتوى الفحم من الرطوبة.

كمية معلومة من عينة الفحم المسحوق جيداً توضع فى بوتقة السيليكا ويتم التسخين فى الفرن اللافح (فرن الإحماء الخارجى Muffle furnance) لمدة ساعة عند درجة حرارة 105°م = 110°م. يتم سحب البوتقة والتبريد فى المجفف والوزن. عملية التسخين، التبريد والوزن يتم تكرارها عدة مرات حتى ثبات وزن الفقد (الذى فقد ماءه) نسبة الرطوبة يتم حسابها كالآتى:

$$\text{نسبة الرطوبة فى الفحم \%} = \frac{\text{الفقد فى وزن الفحم}}{\text{وزن الفحم قبل الحرق}} \times 100$$

2- تعيين المادة المتطايرة فى الفحم :

تعيين المادة المتطايرة فى الفحم، هو الفقد فى وزن الفحم الخالى من الرطوبة وذلك عند التسخين فى بوتقة مزودة بغطاء فى فرن لافح عند درجة حرارة 950°م لمدة 7 دقائق.

$$\text{نسبة المادة المتطايرة \%} = \frac{\text{الفقد فى وزن الفحم الخالى من الرطوبة}}{\text{وزن الفحم الخالى من الرطوبة}} \times 100$$

3- تعيين الرماد فى الفحم :

تعيين الرماد هو وزن المتبقى بعد حرق مقدار موزون من الفحم فى بوتقة مكشوفة (أى فى وجود الهواء) عند 750°م فى فرن لافح حتى الوصول إلى ثبات الوزن.

الرماد فى الفحم % = $\frac{\text{وزن الرماد المتبقى المتكون}}{\text{وزن عينة الفحم الأولية}}$ × 100

4- تعيين الكربون المثبت :

يتم تعيين الكربون المثبت بطريقة غير مباشرة وذلك بخصم مجموع النسب المئوية للرطوبة، المادة المتطايرة والكربون المثبت من 100..

∴ نسبة الكربون المثبت فى الفحم = 100 – (الرطوبة % + المادة المتطايرة % + الرماد %).

التحليل الكلى للفحم:

التحليل الكلى للفحم يشمل تعيين الكربــون الكلـــى، الهيــدروجين، النيتــروجين، والكبريت كنسب مئوية فى الفحم.

1- تعيين الكربون والهيدروجين فى الفحم:

يتم حرق كمية معلومة من الفحم فى تيار من الأكسجين الجــاف حيــث يتحــول الكربون والهيدروجين فى الفحم إلى CO_2 ($CO_2 = O_2 + C$) و H_2O ($H_2O = 1/2\ O + H_2$) على التوالى. نواتج الاحتراق ($H_2O,\ CO_2$) يتم تمريرها على أنابيب موزونة من كلوريد الكالسيوم اللامائى وايدروكسيد البوتاسيوم الــذى يمــتص H_2O , CO_2 علــى التوالى. زيادة وزن أنبوب $CaCl_2$ يمثل وزن الماء (H_2O) المكون بينما الزيــادة فــى وزن أنبوب KOH يمثل وزن CO_2 الذى تكون.

يمكن حساب نسبة الكربون والهيدروجين (H, C) كالآتى :

بفرض أن :

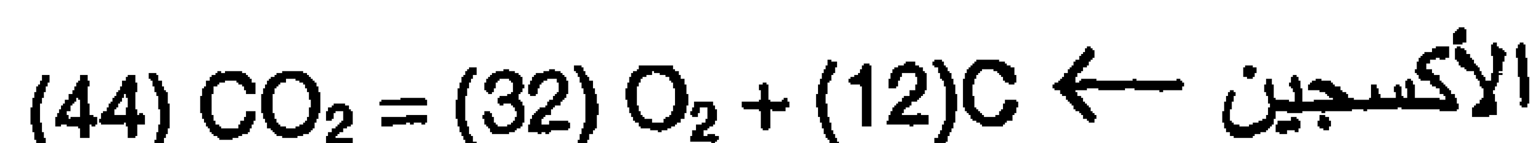
X = وزن عينة الفحم

Y = الزيادة فى وزن أنبوب $CaCl_2$

Z = الزيادة فى وزن أنبوب KOH

∴ كمية الكربون فى عينة الفحم = $XX - \frac{12}{44}$

ونظراً لأن 44 جرام من CO_2 يتم إنتاجها من 12 جرام من الكربون، 32 جرام ن الأكسجين



$(44)\ CO_2 = (32)\ O_2 + (12)C \leftarrow$

∴ نسبة الكربون فى الفحم : $= 100X - \frac{12xZ}{44xX}$

بالمثل، كمية الهيدروجين فى عينة الفحم : $= Y - \frac{2}{18}$

نظراً لأن 18 جرام من الماء يتم تكوينها بواسطة 2 جرام من الهيـــدروجين، 16 جرام من الأكسجين ⟵ $= 100x\frac{2xY}{18xX}$

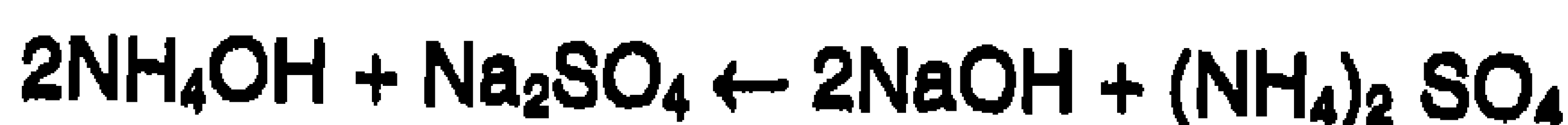
. . نسبة الهيدروجين فى الفحم =

2- تعيين النيتروجين فى الفحم :

يتم تعيين النيتروجين فى الفحم بطريقة (Kjeldahal). يتم تسخين وزن معلوم مـــن الفحم مع حامض الكبريتيك المركز فى وجود كبريتات البوتاسيوم وكبريتات النحـــاس فى قنينm ذات الرقبة الطويلة والتى تسمى (Kjeldahal's flask) حيث يتحول نيتروجين الفحم إلى كبريتات الأمونيا. عند الحصول على محلول رائق (أى عند تحويـــل كـــل النيتروجين إلى كبريتات الأمونيوم) فإنه يتم معالجته بمحلول NaOH بتركيـــز 50%. الأمونيا التى تتكون يتم تقطيرها وامتصاصها فى كمية معلومة من محلـــول حـــامض كبريتيك عيارى. يتم عندئذ تعيين حجم حامض الكبرتيك الغير مستخدم وذلك بمعايرته بمحلول عيارى من NaOH. عندئذ، يتم تعيين كمية الحامض الذى تم معادلته بواسطة الأمونيا المنطلقة (من الفحم).

نسبه النيتروجين فى الفحم % = $\frac{\text{حجم الحامض المستخدم × العيارية}}{\text{وزن عينة الفحم}} \times 1.4$

حيث أن :



$2NH_4OH + Na_2SO_4 \leftarrow 2NaOH + (NH_4)_2SO_4$

فإن لتر واحد تم استهلاكه يكون مكافئاً لـــ 0.1 جرام جزئ من الأمونيـــا أو 1.4 جرام من الأمونيا.

حجم الحامض المستخدم = $V_2 - V_1$

حيث :

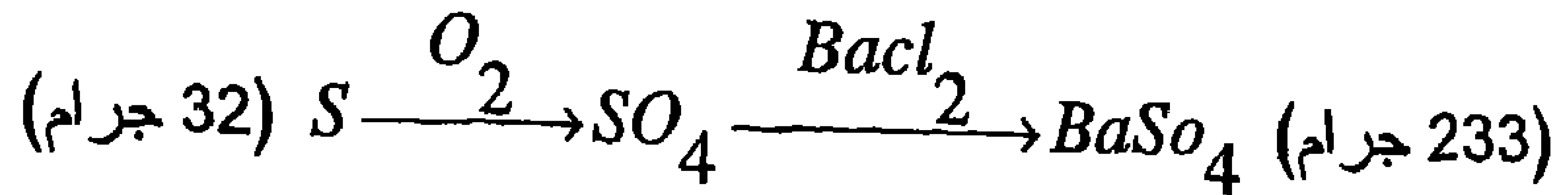
V_1 = حجم H_2SO_4 الذى تعادل فى العينة سم[3]

V_2 = حجم H_2SO_4 الذى تعادل فى التعيين سم[3]

3- تعيين الكبريت فى الفحم :

كمية معلومة من الفحم يتم حرقها تماماً فى قنبله تعيين وقياس الـــسعر الحـــرارى (Bomb calorimeter) فى تيار من الأكسجين. الرماد: المنتج يحتوى على الكبريت فى

شكل الكبريتات والذى يتم استخلاصه بواسطة حامض الهيدروكلوريك المخفف ثم معالجة مستخلص الحامض بمحلول كلوريد الباريوم لترسيب الكبريتات فى شكل كبريتات الباريوم.



$$(32\ \text{جرام})\ S \xrightarrow{O_2} SO_4 \xrightarrow{Bacl_2} BaSo_4\ (233\ \text{جرام})$$

راسب $BaSO_4$ يتم ترشيحه، غسيله، تجفيفه ووزنه حيث منه يمكن حساب الكبريت فى الفحم كالآتى:

32 جرام كبريت فى الفحم سوف تعطى 233 جرام من كبريتات الباريوم.

إذا كان X = وزن عينة الفحم

Y = وزن راسب $BaSO_4$ المتكونه

عندئذ، فإن كمية الكبريت فى عينة الفحم = $\frac{YX32}{233} = 1374ك YX$ لذلك فإن نسبة

الكبريت فى الفحم تكون = $\frac{Y0.1374}{X} = 100$

طريقة تبادلية لتعيين الكبريت:

يتم تسخين كمية معلومة من الفحم مع خليط (Eschka) والذىيتكون من جزئين من MgO وجزء من Na_2CO_3 اللامائية عند 800°م. الكبريتات المتكونة يتم ترسيبها فى شكل $BaSO_4$ بالمعالجة بكلوريد الباريوم ثم يتم وزنها كما يتم فى الطريقة السابقة لتعيين الكبريت.

نسبة الكبريت فى الفحم = $\frac{Yx0.1374}{X} = 100$

حيث :

X = وزن عينة الفحم

Y = وزن راسب $BaSO_4$ المترسبة

4- تعيين الأكسجين فى الفحم :

يتم استنتاجه بطريقة غير مباشرة كالآتى:

نسبة الأكسجين فى الفحم = 100 – (%C +%H +%N +%S +رماد %)

5- القيمة الحرارية: (calorific value)

تعرف القيمة الحرارية بأنها كمية الحرارة المنطلقة بحرق وحدة كمية من الوقود.

مبدأ تعيين القيمة الحرارية:

عند حرق كمية من الفحم فى وحدة قياس السعر الحرارى (Calorimeter) فإن الحرارة المنطلقة تستخدم فى تسخين جهاز قياس السعر الحرارى والماء فيه. بمساواة الحرارة الناتجة من الوقود مع الحرارة التى أخذها مقياس السعر الحرارى والماء، فإنه يتم تعيين القيمة الحرارية (والتى تسمى كذلك قيمة التسخين).

وهى من نوعين أى قيمة حرارية عليا (كلية) وقيمة حرارية منخفضة (صافية).

القيم الحرارية العليا والسفلى:

القيمة الحرارية العليا (أو الكلية)

يوجد الهيدروجين فى كل أنواع الوقود غالباً وعند تعيين القيمة الحرارية لمثل هذا الوقود فإن الهيدروجين يتحول إلى بخار الماء وعند تكثيف نواتج الاحتراق إلى درجة حرارة الغرفة (25°م) فإن الحرارة الكامنة (Latent) لتكثيف البخار يتم تضمينها كذلك فى الحرارة المقاسة. القيمة الكلية التى تم حسابها تعرف بالقيمة الحرارية العليا أو الكلية ولذلك يمكن أن تعرف بالكمية الكلية للحرارة المنطلقة عند حرق وحدة وقود تماماً وتبريد نواتج الحريق إلى درجة حرارة الغرفة.

القيمة الحرارية السفلى أو الصافية:

من الناحية العملية ينبثق بخار الماء كما هو مع غازات الاحتراق الساخنة ولهذا فإنه لا يتكثف حيث ينتج عن ذلك انخفاض كمية الحرارة المتاحة. كمية الحرارة المتاحة تسمى القيمة الحرارية المنخفضة أو الصافية ويمكن تعريفها بأنها كمية الحرارة التى تنطلق عند الحرق الكامل لوحدة الوقود الواحدة وتسمى نواتج الحريق بالهروب. لذلك القيمة الحرارية الصافية = القيمة الحرارية الكلية – الحرارة الكامنة لبخار الماء المتكون. والآن نظراً لأن جزء واحد بالوزن من الهيدروجين يعطى 9 جزء بالوزن من الماء فإن المعادلة السابقة تصبح.

القيمة الحرارية الصافية = القيمة الحرارية الكلية – وزن الهيدروجين × 9 × الحرارة الكامنة للبخار.

وحدات القيمة الحرارية :

(1) بالنسبة للوقود الصلب والسائل:

حيث أن الوقود الصلب والوقود السائل يتم قياسهما بالنسبة للوزن، فإن قيمتهما الحرارية يعبر عنها كالآتى:

كالورى/ جرام

كيلو كالورى/ كيلو جرام

وحدة حرارية (Btu)/الرطل

العلاقة :

الكيلو كالورى/ كيلو جرام = 1.8 وحدة حرارية (Btu)/الرطل

(2) بالنسبة للوقود الغازى:

حيث أن الغازات يتم قياسها بالنسبة الحجمية، فإن قيمتها الحرارية يعبر عنها كالآتى:

كيلو كالورى/ المتر المكعب

وحدة حرارية (Btu)/قدم مكعب

العلاقة

1 كيلو كالورى/ متر مكعب = 0.1077 وحدة حرارية/ قدم مكعب

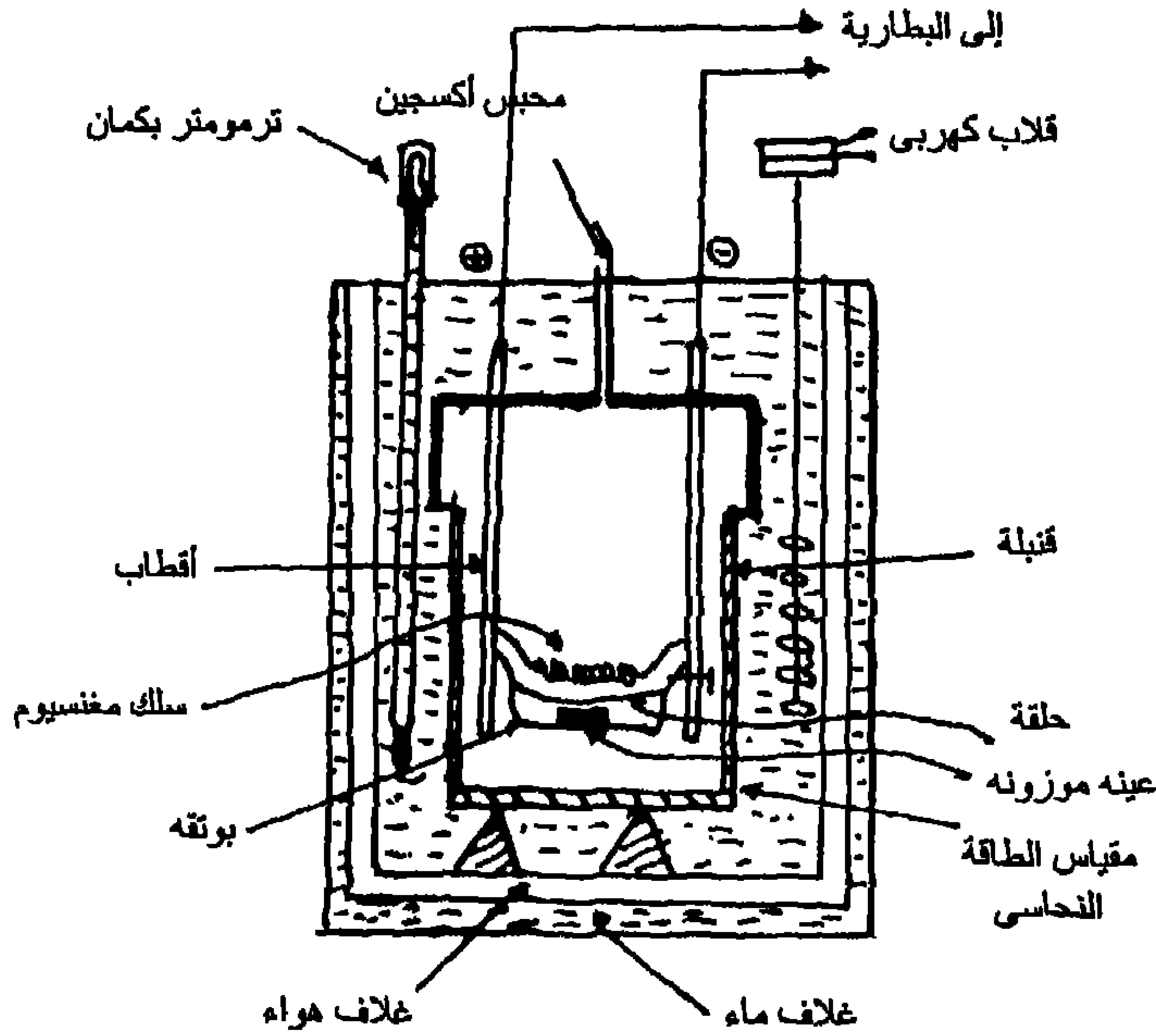
1 وحدة حرارية/قدم مكعب = 9.3 كيلو كالورى/ متر مكعب

تعيين القيمة الحرارية بواسطة قنبلة قياس السعر الحرارى

Determination Of Calorific Value By Bomb Calorimeter

تستخدم قنبلة قياس السعر الحرارى لتعيين القيمة الحرارية للوقود الصلب والسائل. تتكون القنبلة من وعاء قوى من الصلب المقاوم والذى يسمى القنبلة، القادر على تحمل الضغوط المرتفعة. تزود القنبلة بغطاء الذى يمكن إحكامه على القنبلة. الغطاء مزود بقطبين ومحبس لدخول الأكسجين. أحد القطبين مزود بحلقة لاحتواء بوتقة السيليكا.

توضع القنبلة فى مقياس السعر النحاس الذى له وزن معلوم من الماء. مقياس السعر النحاسى يكون محاطاً بغلاف خارجه يمر خلاله الهواء والماء لمنع حدوث الفقد الحرارى بسبب الإشعاع. يزود مقياس السعر الحرارى بواسطة قلاب كهربى لتقليب الماء وترمومتر بكمان (Beckmann thermometer).



شكل رقم (16) قنبله قياس الطاقه الحرارية

العمل:

يتم وضع كمية موزونة من الوقود فى بوتقة، البوتقة تكون محمله على الحلقة يتم شد سلك مغنسيوم دقيق ملامساً لعينة الوقود عبر الأقطاب. إمداد الأكسجين يدفع نحو القنبلة حتى الوصول إلى 25- 30 ضغط جوى. يتم تسجيل درجة الحرارة الاولية للماء فى مقياس السعر بعد التقليب الجيد. يتم تشغيل التيار واحتراق الوقود فى البوتقة مع تصاعد الحرارة. الحرارة المنتجة بحرق الوقود تنقل إلى الماء الذى يتم تقليبه جيداً خلال التجربة بواسطة قلاب كهربى. أقصى درجة حرارة يظهرها الترمومتر يتم تسجيلها. القيمة الحرارية للوقود يمكن عندئذ حسابها كالآتى:

ملاحظات:

وزن عينة الوقود فى البوتقة = X كجرام

وزن الماء فى مقياس السعر الحرارى = Y كجرام

- مكافئ الماء لمقياس السعر الحرارى

(مكافئ الماء لجهاز = وزن الجهاز × الحرارة النوعية)، القلاب، الترمومونر، القنبلة = (Z) كجرام.

- درجة الحرارة الأولية للماء فى مقياس السعر الحرارى = $t_1\ ^5C$
- درجة الحرارة النهائية للماء فى مقياس السعر الحرارى = $t_2{}^oC$
- بفرض القيمة الحرارية العليا للوقود = C كيلو كالورى/ كجرام

الحسابات:

الحرارة المكتسبة بواسطة الماء = $(t_2 - 1) \times Y$ كيلو كالورى

الحرارة المكتسبة بواسطة مقياس السعر الحرارى = $(t_2 - t_1) \times Z$ كيلو كالورى

إجمالى الحرارة المكتسبة = $Z (t_2 - 1) + Y(t_2 - t_1)$ كيلو كالورى/ كيلو جرام

= $(t_2 - t_1 (Z+Y)$ كيلو كالورى

الحرارة الناتجة من الوقود = $C \times X$ كيلو كالورى

الآن الحرارة المنطلقة بالوقود = الحرارة المكتسبة بالماء ومقياس السعر الحرارى

أى $X \times C = (Y+Z)\ (t_2 - t_1)$

∴القيمة الحرارية الكلية (العليا)$C = \dfrac{(Y + Z)(t_2 - t_1)}{X}$ كيلو كالورى/ كجرام

حساب القيمة الحرارية السفلى (الصافية) :

على فرض أن نسبة الهيدروجين فى الوقود = H

الماء المنتج من جرام واحد من الوقود = $\dfrac{9H}{100}$ جرام = 0.09H جرام

. . الحرارة التى أخذها الماء لتكوين البخار =

= $0.09H \times 587$ كيلو كالورى

(حيث الحرارة الكامنة للبخار = 587 كيلو كالورى/ الكيلو جرام)

لذلك، القيمة الحرارية السفلية (الصافية) للوقود =

= القيمة الحرارية العليا – الحرارة الكامنة للماء المتكون

= $(C - 0.09H \times 587)$ كيلو كالورى/كجرام .

التصويبات :

بالإضافة إلى تصحيح الهيدروجين، فإن التصويبات التالية يجب أن تؤخذ فى الاعتبار عند حساب القيمة الحرارية للوقود.

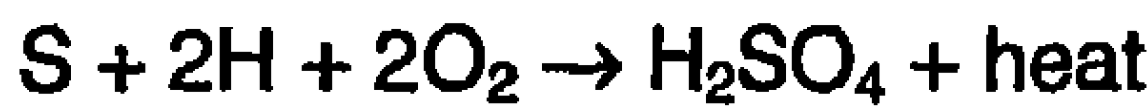
1- تصحيح التبريد:

المعدل والوقت المستغرق لتبريد الماء فى مقياس السعر الحرارى من أقصى درجة حرارة إلى درجة حرارة الغرفة يجب أن يؤخذ فى الاعتبار.

من معدل التبريد (dt^o/الدقيقة) والوقت الحقيقى المستغرقة للتبريد (دقائق)، فإن تصحيح التبريد (dtxt) يجب أن يضاف للارتفاع فى درجة الحرارة (t_2-t_1).

2- تصحيح الحامض:

أثناء الحرق فإن الكبريت والنيتروجين (فى حالة وجودهما) فى الوقود تتم أكسدتهما إلى الأحماض المقابلة مع تصاعد حرارة.



$$S + 2H + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + heat$$



$$2N + 2H + 3O_2 \rightarrow 2HNO_3 + Heat$$

لذلك، فإن هذه الحرارة يجب كذلك أن يتم تضمينها فى الحرارة المقاسة ولذا فإنه يجب أن يتم طرحها. كمية تلك الأحماض يتم تحليلها من غسيل القنبلة بالمعايرة، بينما يتم تعيين حامض الكبريتيك فقط بترسيبه فى شكل كبريتات الباريوم. التصحيح لواحد مليجرام من الكبريت هو 2.25 كالورى ولواحد ملجرام من (HNO_3 N/10) الذى تكون هو 1.4 كالورى.

3- تصحيح سلك الانصهار : (Fuse wire)

الحرارة المقاسة تتضمن كذلك الحرارة الناتجة عن احتراق سلك الانصهار ولذا يجب أن يتم طرحها من القيمة الكلية.

لذلك فإن القيمة الحرارية العليا (الكلية)

C= [(Z+Y) ($t_1 - t_2$ + تصحيح التبريد) – (الحامض + تصحيح الانصهار)] / كيلو كالورى/ كيلو جرام

معادلة (Dulong) للقيمة الحرارية تقدر كالآتى:

القيمة الحرارية الكلية = $(S\ 2240 + (\frac{0}{8} - H)\ 34500 + C\ 8080)\ 100/1$ كيلو كالورى/كجرام.

الفرضية فى معادلة (Dulong) هى:

أ- القيمة الحرارية الكلية لكل من S , H , C هى 8080، 34500، 2240 كيلو كالورى/كجرام على التوالى.

ب- الأكسجين يتحد مع الهيدروجين (كما فى الماء) لذلك يكون الهيدروجين الزائد المتاح للحرق هو $(H - \frac{0}{8})$

جـ- حرارة تكوين الفحم هى صفر

د- القيمة الحرارية للوقود هى مجموع القيمة الحرارية لعناصر مكوناتها.

* القيمة الحرارية للفحم تحمل علاقة برتبته. كلما كانت رتبة الفحم عالية، كلما كانت القيمة الحرارية مرتفعة. ولكن فحم الانثراثيت يكون استثناء، لهذا وله قيمة حرارية منخفضة مقارنة مع الكثير من الفحم البيتوميني. هذا يعود إلى السقوط الحاد فى المحتوى من الهيدروجين فى فحم الانثراثيت، الهيدروجين لديه ما يزيد عن أربعة أضعاف القيمة الحرارية للكربون. القيمة الحرارية المرتفعة لبعض أنواع الفحم مثل الفحم الشمعى، فحم المستنقعات (Boghead) يرجع إلى محتواها المرتفع من الهيدروجين.

مؤشر التجوى أو دقائق الفحم :

مؤشر التجوى أو دقائق الفحم هو بيان لحجم الحبيبات والثبات عند التخزين معرضاً للجو. وهو يبين ميل الفحم إلى التفتت عند التعرض للجو أو لفترات البلل والجفاف المتبادلة.

الصناعات المستهلكة للفحم تقوم بتخزين كميات ضخمة من الفحم فى المصنع فى شكل احتياطى. خلال التخزين تحدث تغيرات شديدة بالتعرض للجو. وهذا ما يعرف بتجوية الفحم. التجويه أكثر تأثيراً على الفحم ذو الرتبة المتدنية والتعرض الزائد إلى الهواء الجوى. عند تخزين الفحم تحت الماء وفى قنوات فإنه التجوية يمكن أن تقل.

التجوية تقلل من حجم الحبيبات للفحم وتزيد من قابليته للهشاشة. تكوين الأحجام الصغيرة والتفتت واضح فى حالة الفحم دون البيتومينى، وفحم اللجنيت، فحم المستنقعات والذى يمثل مشكلة حادة عند التداول والنقل. فحم الانثراثيت والفحم البيتومينى الناضج لا يتفتت.

طاقة التكويك شديدة الحساسية للأكسدة الهوائية وتنخفض مع التجوية. الانخفاض القليل فى طاقة التكويك يحسن من حجم الكوك فى بعض الحالات ولكن عموماً خواص التكويك تتلف أثناء تخزين الفحم. معايير أخرى التى تنخفض عند التجوية وهى المحتوى من الكربون، المحتوى من الهيدروجين، القيمة الحرارية وإنتاجية القار. المحتوى من الأكسجين وإنتاجية الغاز والسائل تزداد بالأكسدة الهوائية.

تجوية الفحم هو نتيجة الأكسدة المعتدلة وبالتالى العملية المنتجة للحرارة. إذا كانت الحرارة المنتجة لم يتم تشتتها تماماً، فإن درجة حرارة الفحم ترتفع، نظراً لأن معدل التفاعل الكيمائى يتضاعف تقريباً وكل ارتفاع فى درجة الحرارة مقدار 10 °م، فإن مدى الأكسدة الجوية يستمر فى الزيادة بمعدل متسارع مع كمية أكبر من الحرارة المنطلقة. أخيراً فإن الفحم قد يصل إلى نقطة اشتعاله وانفجاره إلى لهب. هذه الظاهرة هى التى تسمى الاشتعال التلقائى للفحم وهى مصاحبة لتخزين الفحم البيتومينى فى تكدس كبير (مثل 200 طن للفحم البيتومينى، 50 طن لفحم اللجنيت). لتعيين هذه الخاصية، يتم التجفيف الهوائى لكمية معلومة من كتلة الفحم (بقطر 1- 1.5 بوصة) ثم غمرها فى الماء لمدة ساعة واحدة. يتم عندئذ صرف الماء وتجفيف كتلة الفحم فى الهواء لمدة 24 ساعة. يتم تعيين كمية التفتت بوزن الفحم الذى يمر خلال المنخل ذو الفتحات ذات 0.263 بوصة مربعة. مؤشر التجوية هو النسبة المئوية للماء خلال المنخل.

مؤشر قابلية الفحم للسحق : (Grindability index of coal)

مؤشر قابلية الفحم للسحق والتفتت يعطى فكرة عن السهولة النسبية لسحق الفحم أو القوة اللازمة لسحق الفحم فى ماكينة السحق (Pulveriser). يستخدم اختبار قياسى الذى يسمى (Hard grove Method) لتعيين مؤشر هاردوجروف للقابلية للسحق.

يتم تعريض 50 جراماً من الفحم الجاف فى الهواء بحجم حبيبات (-1 6 + 30 mesh) إلى 60 لفة فى مطحنة صغيرة (Miniature pulveriser) بعد السحق يتم تمرير الفحم خلال منخل ذو فتحات (200mesh). يتم عندئذ حساب مؤشر هاردجروف للقابلية للسحق كالآتى:

G = Hardgrove Grind Ability Index = 6.93W + 13

حيث :

W = وزن العينة الماره خلال المنخل بالجرام

الفحم سهل السحق له مؤشر قابلية للسحق قريباً من 100

توجد طريقتين لتعيين سهولة سحق الفحم إلى حبيبات صغيرة وذلك من خلال طريقة مطحنة الكرات (Ball mill) وطريقة هاردجروف. الطريقة الأولى تقيس كمية الشغل اللازم للسحق لمادة ذات حجم حبيبات إلىمسحوق ذو حجم حبيبات معين، والطريقة الثانية تقيس زيادة السطح الناتج عن استخدام مقدار قياسى من الشغل. قيمة (G) المرتفعة تبين ليونة وسهولة طحن وسحق الفحم..مؤشر هاردجروف لقابلية الفحم

للسحق يزداد أولاً مع زيادة الرتبة، ويصل إلى الحد الأقصى أى حوالى 105 للفحم اللامع ذو المحتوى من 89 - 90% كربون، ثم يهبط بشدة إلى حوالى 35 لفحم الانثراثيت.

خواص التكويك للفحم (Caking Properties of coal)

الفحم المكوك يكون جزءاً من الفحم البيتوميني. الفحم الحجرى (فحم المستنقعات)، فحم اللجنيت، الفحم دون البيتوميني، والفحم شبه الانثراثيت وفحم الانثراتيت كل هذه الأنواع لا يحدث لها تكويك. كذلك بعض من الفحم البيتوميني. قياس خاصية التكويك ضرورى لتصنيف الفحم والاختبار الفحم المناسب لمختلف الاستخدامات. خواص التكويك تؤثر على إنتاج الكوك وكفاءة الفحم فى الحرق وفى التغويز (Gasification).

التكويك، الانتفاخ، التلاصق أو التصاق، اللدونة كل تلك الخواص تكون متداخلة. ثم اقتراح العديد من الاختبارات المعملية لقياس الميل لتلك الخواص. الاختبارات القياسية المستخدمة فى مختلف البلاد هى: مؤشر الانتفاخ الحر (Free swelling index)، Gary-kino (lowtemperature) coketype roga index and thickness of plasticlayer , caking (agglutinating index). ظهور المتبقى (كرة – الكوك) لاختبار المادة المتطايرة قد يعطى فكرة عن إمكانية تكويك الفحم. كرات– الكوك (Coke – button) يمكن أن تظهر خمسة أنواع – سهولة السحق والتفتت (Pulverulent) التلبد (Sintered)، ضعيف التكويك، مكوك وقوى التكويك.

مؤشر التكويك للفحم : (Caking index of coal)

مؤشر التكويك للفحم هو قياس خاصية التلاصق (Agglutinating) لتكويك الفحم. عدديا، فهو أقصى نسبة عددية للرمل إلى الفحم فى 25 جرام خليط منها (رمل + فحم) حيث عند التسخين فى ظروف قياسية يكون الناتج المتبقى الكوك القادر على تحمل وزن 500 جرام بدون إنتاج ما يزيد عن 5% من تفكك حبيبات الفحم.

ارتفاع مؤشر التكويك يعنى زيادة كمية الرمل (الخامل) التى يمكن أن تلتصق بالفحم وبذا يرتفع مؤشر التكويك.

مؤشر التكويك لشحنة خليط الفحم لأفران الكوك (لإنتاج الكوك الميتاليرجى) هو حوالى 20 إلى 25.

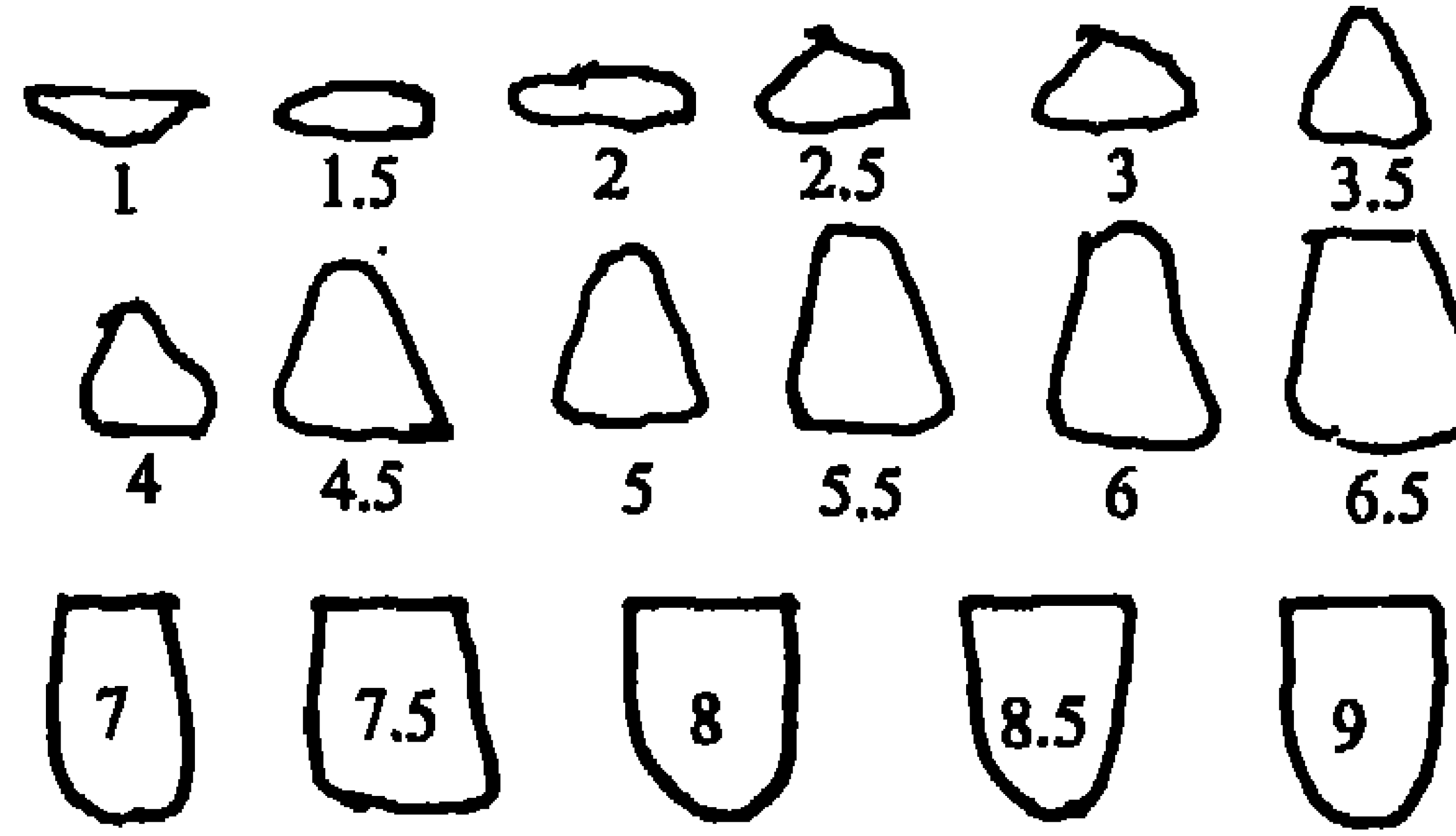
مؤشر الانتفاخ/ رقم الفحم (Swelling index / number of coal)

هذا المؤشر يبين طاقة التكويك للفحم، فى هذا الاختبار يتم تسخين جرام واحد من الفحم المجفف هوائياً (حجم المنخل 72mesh-) فى بوتقة بغطاء حتى توقف تصاعد

المادة المتطايرة. معدل التسخين يظل بحيث درجة الحرارة للسطح الداخلى لقاعدة البوتقة يصل إلى 800°م خلال 1.5 دقيقة، 820°م خلال 2.5 دقيقة من إشعال الموقد. بعد خمود وتوقف اللهب من حرق المادة المتطايرة أو بعد 2.5 دقيقة أيها أطول وقتاً، يتم تبريد البوتقة وإزالة كرات الكوك. شكل وحجم كرات الكوك يتم مقارنته مع أرقام الكوك القياسية من واحد إلى تسعة عند فواصل 0.5 (مثل 1، 1.5 ، 2، 2.5 ، 3.. ، 8.5، 9).

هذا يسمى رقم الانتفاخ أو مؤشر الانتفاخ للفحم والذى هو رقم الشكل الجانبى القياسى الأكثر قرباً للمقابل من كرات الكوك التى يتم الحصول عليها من الاختبار مع أخذ متوسط خمسة تجارب.

الشكل الجانبى القياسى الكرة الفحم الرقم من 1 إلى 9 بفواصل 0.5) هو تقريباً الموضح فى الشكل (رقم 17)



شكل رقم (17) الشكل العام لرقم مؤشر الانتفاخ

مؤشر روجا : (Roga index)

مؤشر روجا هو بديل لمؤشر خاصية التلاصق. خليط من الفحم وفحم الانثراثيت الذى تم توصيفه بنسب ثابتة يتم كربنته تحت ظروف قياسية. قوة المتبقى يعبر عنها فى شكل رقم عددى يسمى مؤشر روجا.

خليط من واحد جرام (0.211 مليمتر) مع 5 جرام من فحم الانثراثيت بحجم (0.3 – 0.4 مليمتر) يتم دمكهما فى بوتقة من البورسيلين تحت حمل 6 كيلو جرام لمدة 30 ثانية. وبعد الوصول إلى درجة حرارة 850°م فى 15 دقيقة، يتم وزن كرات الفحم ووضعها على المنخل واحد مليمتر، وزن الجزء + واحد مليمتر يرمز له بالرمز (Q) "a". هذه المادة يتم وضعها فى أسطوانة دواره ذات قطر 20 سم وتدار فى ثلاث فترات كل لمدة 5 دقائق. عند نهاية كل فترة يتم إزالة الجزء −1 مليمتر بالمنخل. إذا

كان "b" , "c" , "d" هى أوزان المتبقى + 1 مليمتر عند نهاية الفترات الأولى والثانية والثالثة على التوالى، فإن مؤشر روجا يكون كالآتى:

$$\text{مؤشر روجا} = \frac{(a+d)/2+b+c}{3} x \frac{100}{Q}$$

حيث Q = وزن كرات الكوك بالجرام

هذا سوف يتراوح ما بين صفر على 70 عملياً.

مؤشر Gray king assay : (G-K index)

يتم اختبار مؤشر (G-K) لملاحظة خاصية التكويك للفحم. فى هذا الاختبار يتم تسخين 20 جرام من الفحم الدقيق (-72 mesh size) فى أنبوب السيليكا إلى 600°م. بعد التبريد يتم مقارنة الكوك الذى تم تكوينه مع الأشكال الجانبية القياسية (Standard profiles) المرقمة A, B, C ... G1, G2, G3, G10.... إذا ظل المتبقى فى شكل مسحوق فإنه يسمى A. المرحلة B تصنف على أنها فحم غير مكوك، وكلا من C, D كفحم ضعيف التكويك بينما E, F, G تصنف كفحم متوسط التكويك. إذا ظل المتبقى فى شكل كتلة متلاصقة صلبة بنفس الحجم الأصلى للفحم، فإنه يقابل G.

الفحم قوى التكويك ينتفخ ويصمم مثل G1, G2, G3, G10.... الأرقام 1، 2، 10،... تبين عدد الجرامات من الكربون الخامل التى يجب أن تضاف إلى 20 جرام من شحنة الفحم لإعطاء انتفاخ يساوى صفر أو الكوك القياسى من النوع G.

العلاقة بين مؤشر روجا، مؤشر (G-K) هى

D-5 = A⁻B, 5-10 = B-D, 20 = G, G4 = 45

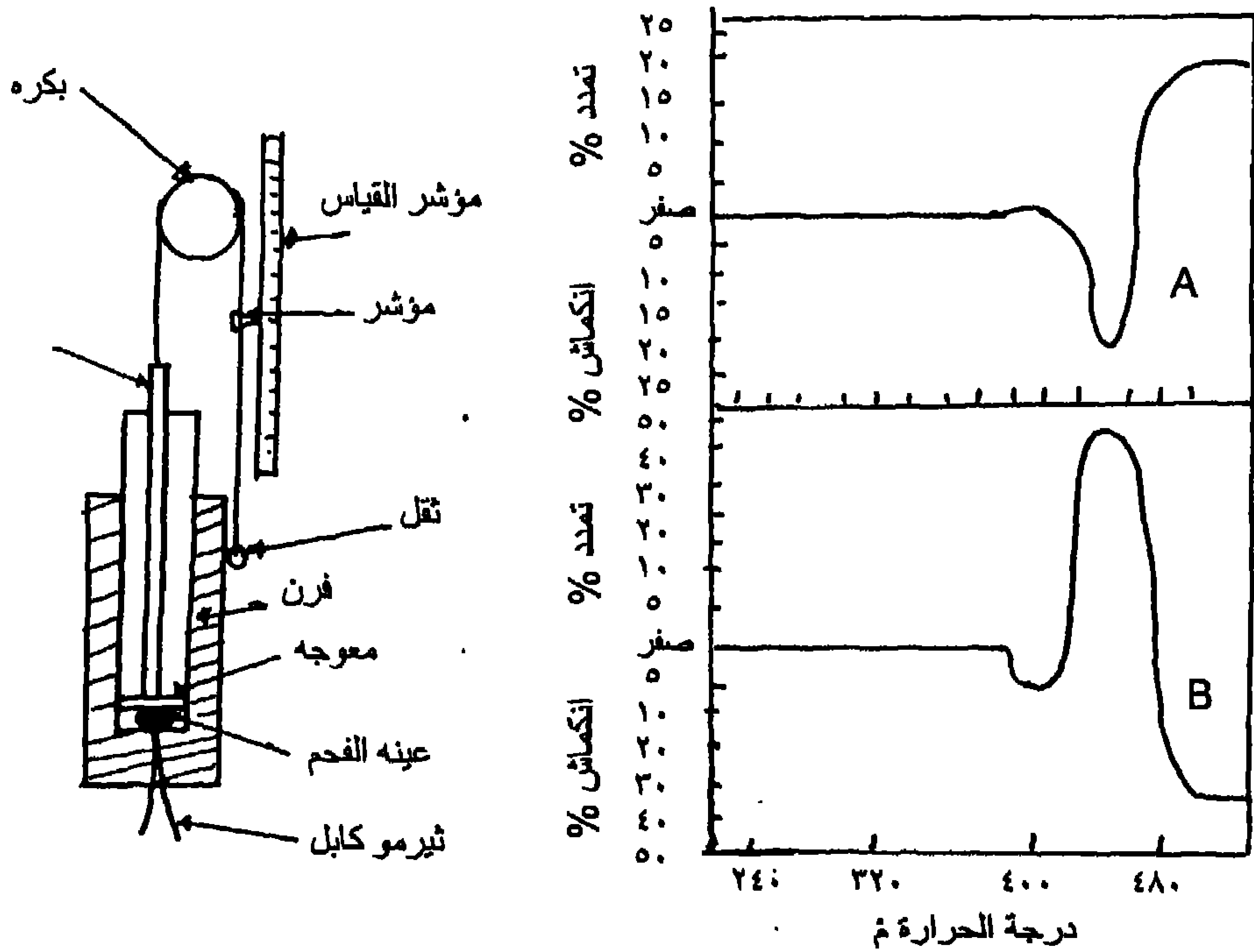
خواص التمدد (Dilatometric properties)

اختبار التمدد يتم لمعرفة انتفاخ وتقلص الفحم أثناء التسخين تحت حمل بمعزل عن الهواء. فى هذا الاختبار يمكن كذلك تعيين مجال درجة الحرارة للدونة الفحم. يوجد عدد من التمددات المستخدمة فى مختلف الدول وهى:

1. Audibert (Arnu dilatometer)
2. Sheffield coking test
3. Giesler plastometer

المبادئ الأساسية لكل تلك التمددات هى لتسجيل التمدد أو التقلص أو السيولة لعينة الفحم الذى يتم تسخينها بمعدل ثابت، مثل 1 – 3 °م/الدقيقة إلى درجة حرارة حتى إعادة تجمد الكتلة اللدنة. نسبة التمدد أو التقلص يتم توقيعها مقابل درجة الحرارة لكلا

الجهازين الأولين، بينما الثالث يتم توقيع تقسيمات قرص التدرج فى الدقيقة مقابل درجة الحرارة. طبيعة المنحنى تعطى مجال اللدونة لعينة الفحم. نموذج لمنحنيات الاستطالة لتكويك الفحم موضح فى جهاز اختبار. تكويك شيفلد الشكل رقم (18)



شكل رقم (18) منحنيات التمدد B،A — اختبار تكويك شيفيلد

سمك الطبقة اللدنة: (Thickness or plastic layer)

فى الأسلوب الروسى، يتم تعيين خواص التكويك واللدونة بسمك الطبقة اللدنة. الجهاز المستخدم يسمى (Sapozhnikov plastometer). يتكون الجهاز من فنجال معدنى وله قاع مثقب حيث يعبأ بـ 100 جرام من عينة الفحم (–2 مليمتر) مع تسليط ضغط واحد كجرام/سم^2 على الفحم بثقل معلق على طبقة أفقية. يتم قياس درجة الحرارة بواسطة ترمومتر موضوع عند قاع العينة. يتم التسخين بواسطة عنصر تسخين كهربى عند القاع. يتم التسخين السريع للعينة إلى 250°م فى 30 دقيقة ثم يتم التحكم فى المعدل عند 3°م فى الدقيقة حتى 730°م.

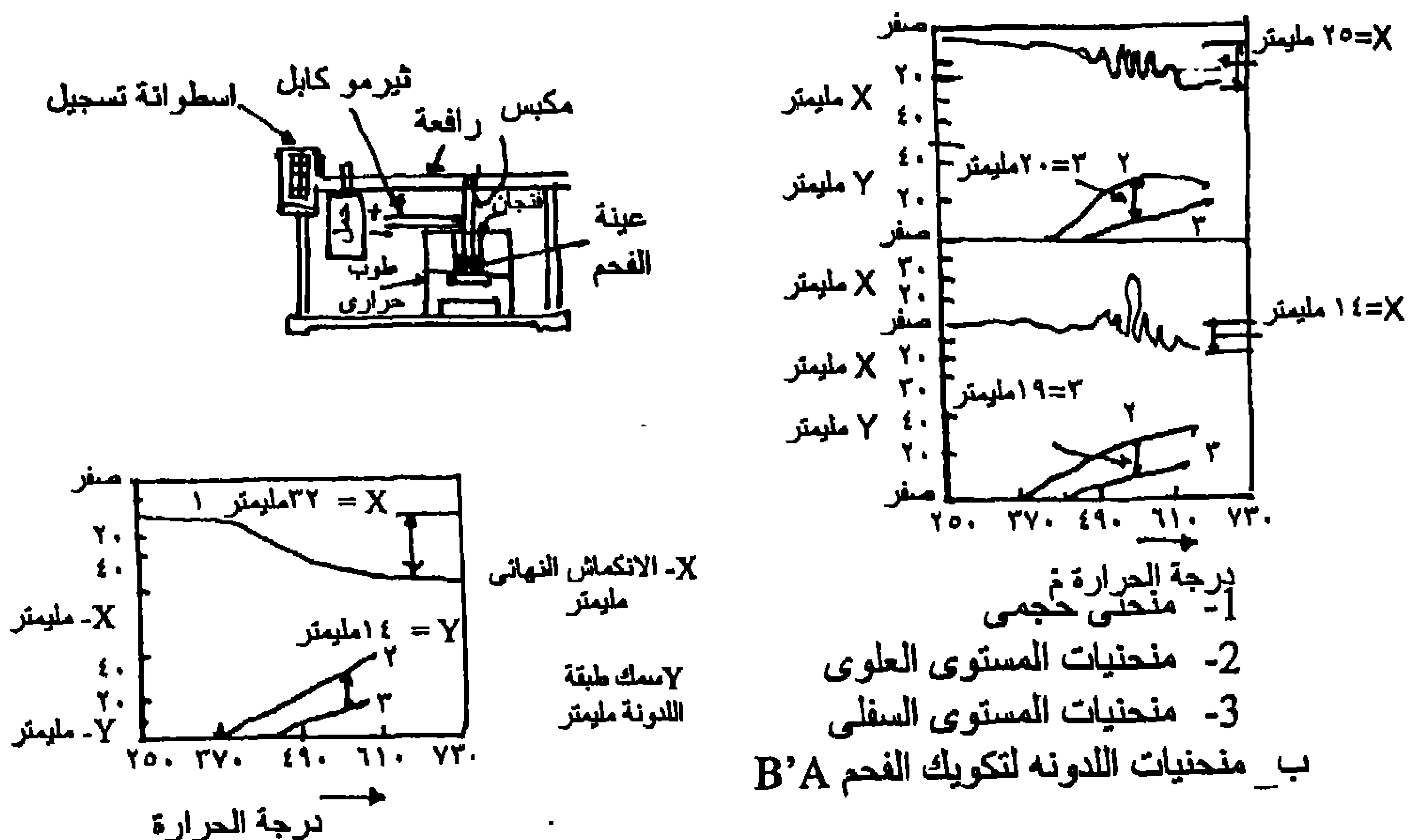
يتم توقيع المنحنى الحجمى للفحم على ورقة الرسم البيانى المثبتة على أسطوانة دوارة حيث تدور الأسطوانة بمعدل واحد مليمتر فى الدقيقة بواسطة آلية عمل الساعة.

أقصى تقلص بعد التسخين هو "X" (مليمتر). أثناء فترة التسخين، وبمساعدة ابره مثبته على تدريج معدنى يتم قياس تكوين الطبقة اللدنة فى مستويين. قراءة المستوى العلوى والمستوى السفلى لطبقة اللدونة يتم توقيعهما على نفس ورقة الرسم البيانى وأقصى مسافة بين هذين المنحنيين تعطى سمك الطبقة اللدنة، "Y" (مليمتر)، والتى هى مؤشر لخاصية التكويك. طبيعة المنحنى الحجمى تعطى فكرة عن طبيعة التكويك لعينة الفحم.

الفحم الحديث جداً (مثل الفحم الحجرى، فحم اللجنيت، والفحم دون البيتومينى) والفحم التام النضج (الفحم شبه الأنثراثيت، وفحم الأنثراثيت) هما مجردين تماماً من القابلية أو إمكانية التحسن.

فى حالة الفحم البيتومينى، تزداد طاقة التكويك أولاً مع الرتبة، تصل إلى الأقصى ثم تقل مع الزيادة فى النضج. الكوك ذو أعلا طاقة تكويك يسمى (Fat coals).

خواص التكويك تعود إلى العملية الكيميائية التى تم فيها تكسير البناء الجزيئى الكبير لكتلة الفحم مع استمرار بعض المنتجات ذات وزن جزيئ منخفض نسبياً فى الحالة الطرية لمدة زمنية طويلة فى منطقة التفاعل. نتيجة لذلك، تأخذ الكتلة الكلية شكل المادة اللدنة التى تتحول إلى كتلة صلبة عند استمرار التسخين. بهذه الطريقة، يكون مسحوق فحم التكويك قادراً على إنتاج كتل من الكوك وشبه الكوك. الفحم الغير قابل للتكويك لا يمكنه إنتاج الحالة اللدنة حيث ينتج عند الكربنة كتلة ملبدة فقط بدلاً من الكوك.



شكل رقم (19)

الجاذبية النوعية : (Specific gravity)

النسبة وطبيعة كلاً من الكتلة العضوية والمادة المعدنية له تأثير علـى الجاذبيـة النوعية للفحم. لنفس نوع الفحم، زيادة رمادة الفحم يزيد من الجاذبية النوعية. الجاذبية النوعية الحقيقية للفحم البيتومينى تختلف ما بين 1.27، 1.45. المعادلة التالية تنطبـق على أنواع كثيرة من الفحم.

$$S = K + \frac{A}{100}$$

حيث :

S = الجاذبية النوعية

K = ثابت له قيمة متوسطة = 1.25

A = نسبة الرماد

هذه المعادلة تفترض أن الجاذبية النوعية الكلية للمادة المعدنية فـى الفحـم هـى 2.25. من بين مختلف أنواع الفحم. تزداد الجاذبية النوعية مع زيادة النضج، مثال فحم المستنقعات من 1.15 إلى 1.25، فحم اللجنيت من 1.25 إلى 1.3، الفحم البيتومينى من 1.27 إلى 1.45 وفحم الأنثراثيت من 1.4 إلى 1.7.

الكثافة الحجمية (الظاهرية) : (Bulk density)

الكثافة الحجمية هى الكثافة الكلية للمادة الموجودة فى كميات ضخمة وتتوقف على الكثافة الحقيقية للمادة، وحجم الفراغات بين الحبيبات. وهى مقياس لطاقة التعبئـة أو الكمية التى يمكن تخزينها فى حجم معين.

الكثافة الحجمية للفحم المعبأ تعتمد على تحليل حجم الحبيبات للفحم، وحجم الوعاء، إجمالى المحتوى من الرطوبة فى الفحم، شكل الحبيبات/ الكتل وطريقة التعبئة. الكثافة الحجمية من الرطوبة فى الفحم، شكل الحبيبات/ الكتل وطريقة التعبئة. الكثافة الحجمية للفحم الجاف المعبأ فى حالة تفكك يمكن أن تتغير حيث

(الكثافة الحقيقة = 1300 كجرام/ المتر المكعب)

كتلة الفحم (الخالى من دقائق الفحم) : 600 – 670 كجرام/المتر المكعب

كتلة الفحم (مع وجود دقائق الفحم) : 690 – 830 كجرام/ المتر المكعب

تراب الفحم : 480 – 580 كجرام/ المتر المكعب

مسحوق الفحم : 400 – 500 كجرام/ المتر المكعب

الكثافة الحجمية للفحم القليل تنخفض مع زيادة المحتوى الحر من الرطوبة ثم يصل إلى أدنى قيمة التى يمكن أن تكون 16% أقل عن تلك للفحم الجاف هوائياً وتحدث عند محتوى من الرطوبة 4 – 6%. بعد أدنى قيمة، تعود الكثافة الحجمية فى الزيادة مع الزيادة فى المحتوى الحر من الرطوبة ولكن لن يصل إلى القيمة الأصلية للفحم الجاف. تغير الكثافة الحجمية مع المحتوى من الرطوبة الحرة يعتبر هام جداً فى عمل شحنة الفحم فى أفران الكوك.

زاوية الاستقرار : (Angle of Repose)

زاوية الاستقرار هى الزاوية التى تكونها كومة الفحم مع الأفقى ولها أهمية فىتخزينه وتشوينه وكذلك عند تدفقه فى الناقلات وقواديس التغذية (Conveyors and feed hoppers). وهى قد تتغير بحوالى 2-3 درجة طبقاً لخشونة السطح، المحتوى من الرطوبة ..الخ. عموماً زيادة حجم حبيبات الفحم يعنى زيادة زاوية الاستقرار. هذا يعنى أن الحجم الضخم للفحم ذو حجم حبيبات أكبر قد يتم تشوينه فى كومة ذات ارتفاع محدد. القيمة التقريبيه لزاوية الاستقرار لمختلف حجم الحبيبات للفحم الجاف فى حجم كبير هى:

حجم حبيبات الفحم بالمليمتر	30-18	18-12	12-6	صفر-6
الزاوية مع الأفقى بالدرجات	41	40	38	32

المسامية، المساحة السطحية وحرارة البلل:

Porosity , surface area and Heat of wetting:

الفحم مادة مسامية وعند التصاقة مع سائل عضوى (مثل الميثانول) فإنه يدخل فى الثقوب الدقيقة جداً مع البلل لسطح الفحم. هذه العملية هى عملية منتجة للحرارة (Exothermic) وحرارة البلل تنطلق. حرارة البلل هى مقياس للمساحة السطحية.

المسامية (النسبة المئوية لحجم الثقوب والمسام)، المساحة السطحية (متر مربع على جرام من الفحم) وحرارة البلل (كيلو كالورى/ كجرام من الفحم). كل هذه الخواص الثلاث تتغير طبقاً لرتبة الفحم. يوجد أولاً هبوط فى القيمة حتى الوصول إلى الأدنى للفحم ذو المحتوى من الكربون 89-90%. القيم تعود ثانياً إلى الارتفاع فى منطقة الانثراثيت. وبعض متوسطاً البيانات كالآتى للفحم الجاف.

	I	II	III
الكربون %	80	89	93
حرارة البلل كيلو كالورى/كجرام	20-18	3-2	8-6

المساحة السطحية متر مربع	200- 180	30-20	80-60

تقريبا، واحد كيلو كالورى/كيلو جرام حرارة البلل

= 10 متر مربع/ مساحة سطحيه للجرام = 1% مسامية

معامل الانكسار والإنعكاسيه: (Refractive index and reflectance)

كلاً من معامل الانكسار والانعكاسيه وهما من الخواص البصرية حيث تزداد قيمتهما مع زيادة رتبة الفحم. فى حالة الغنية لعينة بالفحم الحجرى البراق والتى تسمى (Vitrain – rich sample)، ثم تسجيل القيم التالية

نسبة الكربون %	75	80	84	91	95
معامل الانكسار	-	1.6	-	1.9	-
الانعكاسية، الضوء الساقط %	0.51	0.67	0.92	2.23	4.17

من بين المكونات المجهرية لنفس الفحم، فإن كلاً من (Fusinite)، (Micrinite) لهم معامل انعكاس عالى أما (Exinite) فله معامل انعكاس منخفض جداً، (Vitrinite) له قيمة متوسطة.

الحرارة النوعية: (Specific Heat)

تزداد الحرارة النوعية للفحم مع الزيادة فى محتواه من المواد المتطايرة وتقل فى نسبة H/C. القيم العادية على أساس الجفاف عند درجة الحرارة العادية هى:

الفحم البيتومينى 0.24- 0.26 كيلو كالورى/ كجرام 0°م

فحم الانثراثيت 0.22 – 0.23 كيلو كالورى/ كجرام 0°م

رماد الفحم له قيمة 0.16 – 0.17 كيلو كالورى/ كجرام 0°م.

العلاقة بين الحرارة النوعية والمحتوى من الرطوبة وما بين الحرارة النوعية ونسبة الرماد هى علاقة خطية/ طولية (Linear). لذلك فإن الحرارة النوعية للفحم ذات قيم معينة من الرطوبة والرماد يمكن حسابها.

إذابة الفحم: (Solubility of coal)

الفحم الحجرى (فحم المستنقعات) يذوب فى الماء بدرجة قليلة. فحم اللجنيت وأنواع الفحم الأخرى لا تذوب مطلقاً فى الماء سواء كان الماء بارداً أو ساخناً. الإذابة القلوية واضحة مع الفحم الحجرى وفحم اللجنيت، حيث تحتوى تلك الأنواع على أحماض دوبالية (أحماض التربة Humic acids) التى تذوب فى المحاليل القلوية وترسب عند معالجة المحلول بالحامض، حيث ترسب أملاح (Humates). الرتب الأعلا من الفحم طبيعى أنها لا تحتوى على أحماض دوبالية ولكن تنتجها عند الأكسدة

المعتدلة. لذلك فإن الفحم البيتوميني المؤكسد يذوب جزئياً فى المحاليل القلوية. حامض الهيدروكلوريك المخفف يذيب النصف سيليلوز (Hemi-Cellulose) الموجود فى الفحم الحجرى. المحلول المركز يذيب معظم المادة المعدنية فى الفحم. الفحم عالى النقاء والخالى من المواد المعدنية يتم تحضيره بمعالجة الفحم بحامض الهيدروكلوريك. حامض النيتريك له تأثير أكسدة على الكتلة العضوية للفحم وينتج العديد من الأحماض الأليفاتية والأروماتية (Aliphatic , Aromatic carboxylic). حامض الكبرتيك المركز يحلل السيليلوز الموجود فى فحم المستنقعات.

البنزين، خليط من البنزين والكحول، الكلوروفورم..الخ يذيب المواد الشمعية والراتنجات التى تكون 2-20% من الفحم الحجرى وفحم اللجنيت، وعموماً، 1% أو أقل من الفحم عالى الرتبة. المواد الآتية قادرة علىاستخلاص جزء كبير من الفحم وهى Pyridine, anthracene oil, phenanthrene, anthracene, ethy lene diamine, monoethanolamine, quinoline. الكتله العضوية للفحم البيتوميني ذو الرتبة المتوسطة يمكن إذابتها فى زيت الأنثراثين إلى درجة 85-95% بالمعالجة عند 350- 400°م. مستخلصات الفحم التى يتم الحصول عليها فى مثل هذا الإنتاج الكبير تستخدم فى إنتاج الوقود السائل، أقطاب الكربون..الخ. إذابة الانثراثيت فى المذيبات السابق ذكرها يعتبر مهمل.

التأثير الحرارى على الفحم :

عند تسخين عينة من الفحم بمعزل عن الهواء، فإنها تفقد الغازات المحتجزة التى تشمل الميثان، الإيثان، النيتروجين، ثانى أكسيد الكربون..الخ عند درجة حرارة أقل من 100°م. تنبعث الرطوبة عند درجة حرارة ما بين 100 إلى 150°م. الكتلة العضوية للفحم عندئذ تبدأ فى التحلل مع تصاعد منتجات غازية وأبخره. كلاً من الفحم الخشبى وفحم اللجنيت الحديث يبدأ فى التحلل عند 100°م أو أقل. درجة الحرارة الأولية للتحلل للفحم البيتوميني هى 200 - 300°م، بينما التحلل النشط يبدأ عند 300 - 375°م لهذا الفحم. الماء الحرارى (Pyrogenic)، القار الأولى والغازات تنبعث أثناء الإزالة الأولية للمواد المتطايرة عند 350 - 550°م، بينما الغازات (أساس الهيدروجين) ينبعث أثناء الإزالة الثابته للمواد المتطايرة عند حوالى 700°م. كلاً من الفحم الحجرى واللجنيت أظهر إزالة أولية للمواد المتطايرة كبيرة وفى الإزالة الثانية للمواد المتطايرة كانت قليلة. يتصف فحم الانثراثيت بأن ليس له إزالة أولية للمواد المتطايرة حيث ما يحدث هو الإزالة الثانية فقط. كل العمليات الثلاث وهى التجفيف،

الإزالة الأولية للمواد المتطايرة، والإزالة الثانية للمواد المتطايرة كلهـا ذات طبيعـة ماصة للحرارة (Enodothermic).

بينما يحدث تحلل للفحم عند التسخين، فإن المتبقى يصبح غنيـاً بـالمحتوى مـن الكربون. فى حالة فحم التكويك يمر المتبقى خلال مرحلة اللدونة فى المجال من 300 – 500°م. سيولة الكتلة اللدنة تزداد أولاً، ثم تصل إلى أقصاها ثم تقل إلـى الـصفر. النقطة الأخيرة تقابل إعادة الصلابة للكتلة للدنة إلى شبه الكوك (Semi-coke).

ذلك هو الحد الأعلى لعمليه توقف التطاير الأولية. عند التسخين التالى، فإنه يحدث التوقف الثانى للتطاير وتحول شبه الكوك إلى الكوك الحقيقى. هذا التحول علامته هى الارتفاع المفاجئ فى التوصيل الكهربى شبه الكوك للمادة الصلبه. لذلك فإن الطريقـة لتأكيد ضمان التكويك هى بمراجعة التوصيل الكهربى للمادة الكربونية المتبقية. عنـد الاستمرار فى تسخين الكوك بعد ذلك تحدث تغيرات كبيرة حول 2000°م وذلك عنـد إنتاج مادة مثل الجرافيت. هذه العملية تسمى (Graphitization) وهى تستخدم فى إنتاج أدوات الجرافيت. الفحم الغير مكوك غير قابل للتكويك. مسامية الفحم تقل مع التسخين وتصل إلى أدناها فى الحالة اللدنة. بعد إعادة التجميد، ترتفع المسامية ثانياً بشدة. بسبب التكوين التلقائى للحالة اللدنة والمنتجات المتطايرة للتحلل الحـرارى، فـإن المتبقـى الكربونى يحدث له تقلص أولى وانخفاض فى المسامية والذى يليه انتفاخ، تمدد وزيادة فى المسامية. هذه الظاهرة تكون الأساس لكثير من الاختبارات لخواص التكويك للفحم.

الفصل الثاني عشر

تصنيف الفحم

12

الفحم يقسم إلى العديد من الأصناف لتقدير قيمة الفحم المفيدة لغرض معين المبنى على عدة اختبارات.

يقسم الفحم على أساس معايير مختلفة مثل التحليل التقريبى، القيمة الحرارية، النضج (الرتبة)، التحليل الكلى، خواص التكويك..الخ.

لا يوجد نظام للتصنيف الدولى للفحم للأسباب الآتية:

* أن الفحم مكون من عناصر متنوعة أى أن الفحم خليط غير متجانس من الكتلة العضوية، والمواد المعدنية والرطوبة فى نسب غير مؤكدة.
* الكتلة العضوية نفسهاغير متجانسة حيث تتضمن الكثير من المكونات المجهرية والتى تعني أن الفحم ذو نفس التحليل الكلى ليس بالضرورة له نفس الخواص بينما الفحم الذى له مكونات مختلفة يمكن فى بعض الحالات أن يكون بالمثل.
* كلا من كمية ومكونات المادة المعدنية فى الفحم تختلف كثيراً والذى يؤثر بشدة على خواص كل الفحم.
* كمية ونوعية المكونات المجهرية تختلف من فحم إلى آخر. نوعية المكونات المجهرية تتحدد طبقاً لنوعية المادة البنائية الأولية، عمليات التحول إلى الفحم كلاهما يختلف من مكان إلى مكان ومن وقت لآخر.
* بسبب الاعتبارات السابقة، فإنه يوجد عدد كبير من نظم تصنيف الفحم.
* طبيعة انقاض وفئات النبات هو الأساس الأولى لتصنيف الفحم طبقاً لذلك توجد أنواع من الفحم والتى هى:

– الفحم الدبالى (Humic coals) المشتق من المملكة النباتية العليا، مثل الفحم الحجرى، فحم اللجنيت، البيتومينى وفحم الانثراثيت.

– فحم الحمأة العضوى (Sapropelic) المشتق من الكائنات النباتية الصغيرة مثل الفحم الحجرى والفحم الشمعى.

– الدهنى (Liptobiolites) المشتق من أجزاء مختارة من النباتات العليا مثل فحم الورق فى حوض موسكو والذى يعود إلى تركيز العصور القديمة (Palaezoic age).

رتبة الفحم (التى هى أهم متغير فى طبيعة الفحم) تتعين بالمادة المتطايرة، القيمة الحرارية والمحتوى من الكربون فى الفحم، سواء منفرداً أو متحداً. هذا يقسم الفحم إلى مجموعات مثل اللجنيت، البيتومينى، الانثراثيت وهذا يكفى من وجهة النظر العملية.

الفحم البيتومينى ينقسم إلى درجات طبقاً لطاقة التكويك لكل. نظراً لأن الفحم الدوبالى فقط (Humic coals) ذو أهمية صناعية، فإن تقسيمه سيتم وصفة فى الصفحات التالية.

تقسيم (Regnaults):

كان هذا أول تقسيم فى عام 1837 المبنى على التحليل الكلى للفحم.

تقسيم (Regnault Gruner):

تم تطوير تقسيم (Regnault) فى عام 1874 بواسطة (Gruner) حيث أعطيت حدود رقمية للكربون والهيدروجين والمادة المتطايرة للفحم عالى الرتبة الذى تم تعريفه بواسطة (Regnault).

هذا التقسيم خاص بالفحم البيتومينى فقط والذى تم تقسيمه إلى خمسة درجات كما فى الجدول التالى:

جدول (12/1) تقسيم (Regnault – Gruner) للفحم البيتومينى:

رقم الدرجة	خواص الفحم	C%	H_2%	O_2%	نسبة H/O	المادة المتطايرة	طبيعة الكوك
1	الفرع الجاف، طويل اللهب – غير مكوك	80-75	5.5-4.5	19.5-15	4- 3	50-40	مسحوق أو ملتصق قليلاً
2	دهنى، طويل اللهب	85-80	5.8-5	14.2-10	3-2	40-32	يتكوك ولكن بهشاشة
3	دهنى	89-84	5.5-5	11-5.5	2-1	32-26	يكوك مدمج إلى حد ما
4	دهنى قصير اللهب	91-88	5.5-4.5	6.5-4.5	1	26-18	مكوك، مدمج جداً، لامع
5	فحم الانثراثيت – هزيل	93-90	4.4.5	5.5-3	1	18-10	مسحوق أو ملتصق قليلاً

لكونه غير مناسب للفحم الانجليزى، فإن نظام التقسيم هذا تم تطويره بواسطة (Brame) فى عام 1925 ليشمل أنواع أخرى من الفحم كذلك، من بين الفحم المتدنى،

يوجد الفحم الجاف ذو المحتوى العالى من الأكسجين ما بين اللجنيت وفحم البخار "الغير مكوك" طويل اللهب والذى يسمى الفحم اللجنينى والفحم البيتومينى (Lingo).

تقسيم بريم (Brame) هو الشكل المطور والممتد لتقسيم (Gruner) والذى يشمل كل الفحم وتم توضيحه فى الجدول التالى:

جدول (12/2) تقسيم (Brame) للفحم

رقم الدرجة	اسم الدرجة	C	H_2	O_2	مادة متطايرة
1	اللجنيت	80-75	5.5-4.8	20-12	47-35
2	بيتومينى Lingo	84-78	6-4.5	8-135	45-35
3	فحم بيتومينى طويل اللهب غير مكوك فحم البخار	86-82	6-5	12-6	40-30
4	طويل اللهب، مكوك جزئيا (فحم الغار)	86-82	5.5-4.5	9-5	40-30
5	قصير اللهب (فحم مكوك)	89-85	5.5-4.5	7.5-4	30-20
6	شبيه البيتومينى	92-89	5-4	4.5-2	20-13
7	شبيه الانثراثيت	93-91	4.5-3	5-3	13-8
8	الانثراثيت	92.5 <	4 >	3 >	8>

تقسيم (Frazer):

طبقاً لنسبة الكربون المثبت إلى المادة المتطايرة، قام فريزر بتقسيم الفحم كالآتى جدول (12/3) :

نوع الفحم	نسبة الكربون المثبت إلى المادة المتطايرة
الانثراثيت	12 - 100
شبيه الانثراثيت	8 - 12
شبيه البيتومينى	8-5
البتومينى	1-5

ولكن تقسيم الفحم هذا لم ينجح بسبب التطابق التقريبى للدرجات.

تقسيم (Gruner – Bousquets):

هذا التقسيم هو تطوير لتقسيم (Gruner) السابق. فى هذا النظام فإن الفحم أعلا من رتبة اللجنيت تم تقسيمه إلى ستة درجات طبقاً للمحتوى من الكربون. تم عمل جدول الذى أظهر الخصائص الرئيسية للدرجات الستة للفحم بالنسبة للهيدروجين، الكربون المثبت، المادة المتطايرة، القيمة الحرارية، طبيعة المتبقي عند الكربنة وسلوك الفحم

عند الاشتعال. تم إعطاء مسميات للدرجات الست للفخم طبقاً لخاصية الاشتعال مثـــل "dru" ، "long flame" ، "Fat short flame"،..الخ ظواهر التقسيم موضح فى الجدول التالى:

البيانات الآتية على أساس الجفاف والخلو من الرماد جدول (12/4) :

الدرجة	خاصية الفحم	C%	H %	كربون حر %	مادة متطايرة %	القيمة الحرارية كيلو كالورى/كجرام	طبقة الكوك
1	جـــاف، طويـــل اللهب غير مكوك	80-75	5.5-4.5	60-55	45-40	8500-8000	مسحوق أو ملتصق قليلا
2	دهنـــى، طويـــل اللهب	85-80	8-5.5	68-60	40-32	8800-8500	مكوك ولكن هش
3	دهنى	89-84	505.5	74-68	32-26	9300-8800	مكوك، مدمج إلى حد ما
4	دهنـــى، قـــصير اللهب	91-88	5.5-4.5	82-74	26-18	9600-9300	مكوك، مدمج، لامع
5	شـــبه الانثراثيت فحـــم ضعيف	93-90	5-4.5	90-82	18-10	9600-9200	مسحوق أو ملتصق قليلا
6	الانثراثيت	95-93	4-2	92-90	10-8	9200-9110	مسحوق غير ملتصق

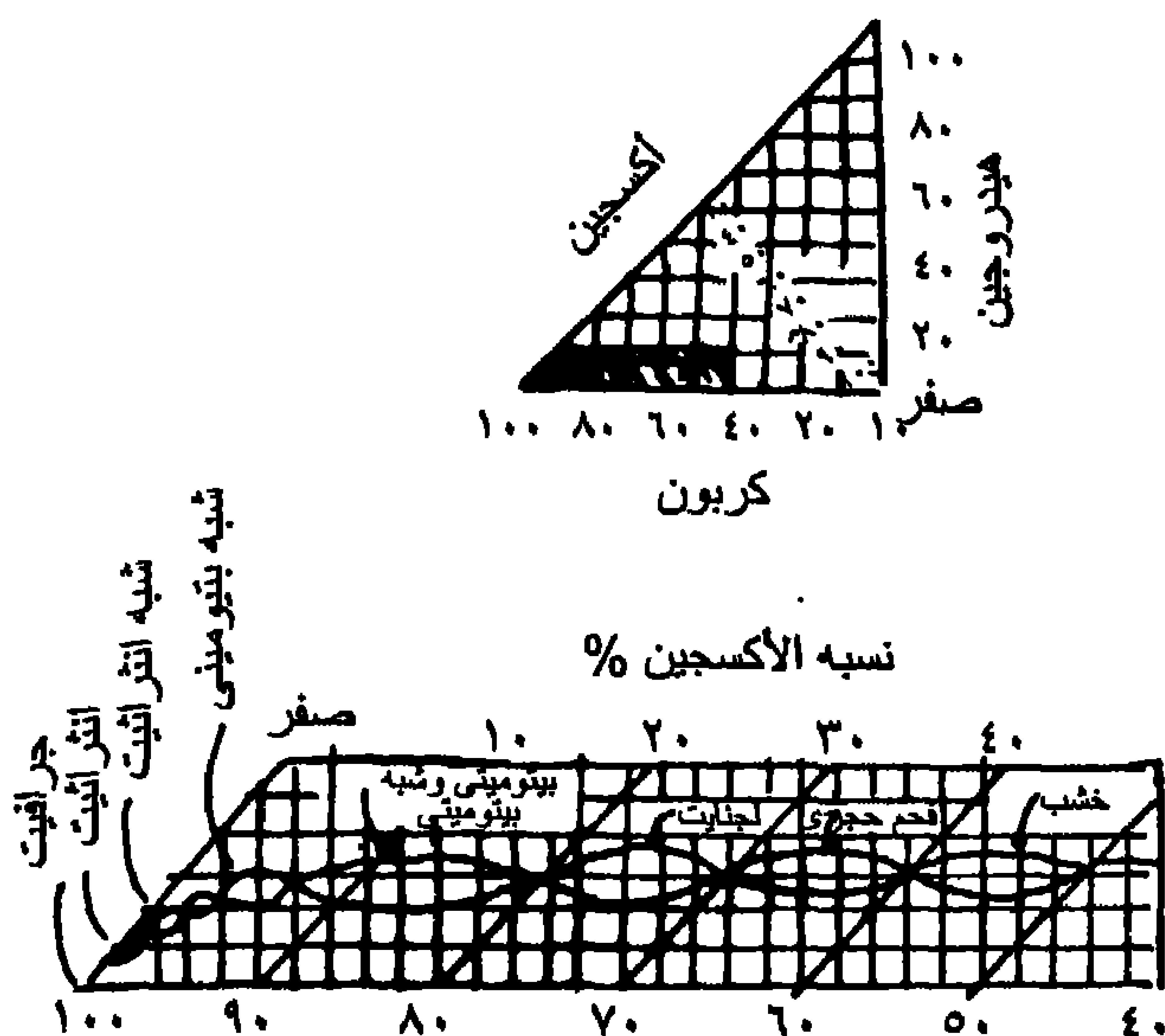
تقسيم (Grout and Ralston) :

فى عام 1907 قام (Grout) بتوقيع التحليل الكلى لعدد كبير من أنواع الفحم علـــى أساس الجفاف والخلو من الرماد وذلك على مخطط ذو ثلاث محاور ووجد أن الفحـــم الدوبالى (Humic coals) يقع فى شريحة ضيقة بينما الفحم الشمعى الغنى بالهيدروجين يقع فوق الشريحة.

فى عام 1915 أكد (Ralston) ملاحظات (Grout). فقد وجد أن أنواع الفحـــم ذات المقادير المتساوية من المادة المتطايرة والقيمة الحرارية تقع على خطـــوط متـــساوية تقريباً ومائلة بزاوية نحو محاور C , H و O.

تقسيم (Ralson):

للفحم هو أكبر نظام متكامل الذى شمل نسبة الأكسجين والهيدروجين والكربون فى مخطط مثلث. نسبة العناصر الحرة تم توقيعها على محاور ثلاثية الاستقامة (Trilinear co-ordinates) كما هو موضح فى الشكل رقم (20) والذى يوضح التغير فى محتوى الأكسجين من الخشب إلى الانثراثيت.



شكل (20) تصنيف الفحم (Ralston)

تقسيم (Parr's) :

تم هذا التقسيم على أساس حرارة الاحتراق (القيمة الحرارية) للفحم والتى تم توقيعها مقابل نسبة المواد المتطايرة.

القيمة الحرارية للفحم (Calorific value) تعطى بالآتى :

$$\frac{\text{الوحدات الحرارية المبينة} - S \times 5000}{(S \times 40/22 + A \times 1.8) - 1}$$

والمادة المتطايرة تعين بالآتى :

$$\frac{\text{المادة المتطايرة التى تم تعيينها} - (S \times 0.4 + 0.08)}{(S \times 40/22 + A \times 1.08) - 1}$$

حيث :

A = الرماد ، S = الكبريت المحترق حيث التقدير بالأجزاء حدود المادة المتطايرة (%) والقيمة الحرارية (Bfu/1b) لمختلف أنواع الفحم طبقاً لتقسيم (Parr) موضح فى الجدول الآتى :

جدول (12/5) تقسيم (Parr) للفحم

القيمة الحرارية Btu/lb	المادة المتطايرة %	نوع الفحم
16500 – 15000	0.8	الانثراثيت
16500 – 15000	12 – 8	شبه الانثراثيت
16500-15000	24 – 12	البيتومينى A
16500 – 15000	50-24	B
15000 -14000	55-30	C
14000 – 12500	60-35	D
12500-11000	60-35	اللجنيت
11000-9000	80-55	الفحم الحجرى
16500 – 15000	80 – 60	الفحم الشمعى

تقسيم (Styler) :

فى عام 1900 قام ستيلر بعمل تقسيم مبنى على التحليل العنصرى للفحم. وقد لاحظ أنه فى حالة توقيع المكونات العنصرية للفحم، الكربون والهيدروجين (على أساس الجفاف والخلو من المواد المعدنية) على مخطط، عندئذ يوجد علاقة قريبة ما بين المكونات والخواص. الخواص الهامة لمخطط ستيلر موضحة فى الجدول التالى الذى يبين التقسيم المبسط للفحم.

جدول (12/6) تقسيم ستيلر المبسط للفحم

مؤشر الإنتاج	القيمة الحرارية كيلو كالورى/كجرام	المادة المتطايرة %	الهيدروجين %	الكربون%	رتبة الفحم
1	8555	10-5	3.9-3	93.3 <	الانثراثيت
1	9722	14-10	4.4-3.8	93.3-91.2	شبه الانثراثيت
3.5	8877	20-14	5-4.4	-	شبه البيتومينى
9	8722	28-20	5.4-4.4	91.2-89	البيتومينى Mata
9	8611	31-28	5.6-4.7	89-87	Ortho
6	8333	36-31	57-4.9	87-44.4	Para
1	6500	59 – 49	5.7-5	%75 >	اللجنيت

تقسيم الهيأة الدولية للفحم: National coal board (NCB)

تقسيم الهيئة الدولية للفحم مبنى على عاملين وهما:

1. نسبة المواد المتطايرة على أساس الخلو من المواد المعدنية والجفاف.
2. قوة التكويك للفحم النظيف (المحتوى على أقل من 10% رماد)

كما هو موضح فى نوع كوك (Gray – king) طبقاً للمحتوى من المادة المتطايرة فى الفحم، فقد تم التقسيم إلى أربع أقسام وهى جدول (12/7)

نوع الفحم	المادة المتطايرة %
الانثراتيت	9.1 >
فحم البخار منخفض التطاير	19.5 – 9.1
الفحم متوسط التطاير	32 – 19.5
الفحم عالى التطاير	%32 <

كل من الدرجات الأربع تعم تقسيمه طبقاً لخواص التكويك للفحم التى تم تعيينها بواسطة اختبار (Gray – king coke type) هذا الاختبار تم عمله لإيجاد خاصية التكويك للفحم، فى هذا الاختبار يتم تسخين 20 جرام من الفحم فى أنبوب من السليكا عند معدل قياسي إلى 600°م. بعد التبريد، فإن الكوك المتبقى يتم مقارنته مع الكوك القياسى المرقم من A إلى G.

هذا التسلسل يتراوح ما بين الفحم الغير مكوك إلى عالى التكويك. إذا كان المتبقى فى شكل مسحوق، فإنه يقسم إلى A , B كذلك غير مكوك D, C هى أنواع فحم ضعيفة التكويك بينما G , E, F هى أنواع متوسطة التكويك. فى الواقع هذه الأنواع من الفحم سوف تعطى كوك صلب وقوى ولكنه غير منتفخ كالتقسيم من النوع G. الفحم قوى التكويك ينتفخ ويتم تقسيمه G1, G2, G3 , ..G10 الأرقام 1، 2، 3..الخ تبين عدد الجرامات من الكربون الخامل الذى يلزم خلطه فى 20 جرام من الفحم لإعطاء صفر انتفاخ عند التسخين.

فى نظام التقسيم هذا تم تقدير الفحم طبقاً لرقم الكوك (Coal Rank number) (CRN) والذى يتراوح من 100 إلى +900 مع قيم متوسطة كما هو مبين فى الجدول التالى. الفحم حيث قيمة (CRN) منخفضة تكون رتبته مرتفعة وذلك حيث القيم مرتفعة يكون فحم ذو رتبة منخفضة. مع زيادة رتبة الفحم ينخفض المحتوى من المواد المتطايرة. فحم الانثراثيت هو الأعلا رتبة.

جدول (12/8) تقسيم الهيئة الدولية للفحم (NBC)

أرقام رتبة الفحم (CRN)			المادة المتطايرة %	Gray-king coke type	الوصف
النوع الرئيسي	النوع	دون النوع			
1	2	3	4	5	6
100	-	-	9.1 >	A	
-	101	-	6.1 >	A	
-	102	-	9 - 6.1	A	أنثراثيت
200	-	-	13.5-9.1	A إلى G8	فحم بخار منخفض التطاير
	201	-	19.5-9.1	A إلى C	
		(a) 201	11.5-9.1	A إلى B	فحم بخار جاف
		(b) 201	13.5-11.6	B إلى C	
	202	-	15-13.6	B إلى G	
	203	-	17-15.1	E إلى G_4	فحم بخار التكويك
	304	-	19.5-17.1	G_1 إلى G_8	
300	-	-	32 – 19.6	A إلى G_4	فحم متوسط التطاير
	301	-	32-19.6		فحم التكويك الممتاز
		(a) 301	27.5-19.6	G_4 <	
		(b) 301	32 - 27.6		
	302		32-19.6	G إلى G_3	فحم كوكى متوسط
	303		32-19.6	A إلى F	ما بين فحم كوكى ضعيف إلى فحم غير كوكى
400	900	-	32 <	A إلى G_9	فحم عالى التطاير
	401	-	36 -32.1		فحم كوكى عالى وقوى
	402	-	36 <	G_9 <	
500	-	-	32 <		
	501	-	36-32.1	G_5 إلى G_4	فحم قوى الكوكى
	502	-	36 <	G_5 إلى G_4	
600	-	-	32 <		
	601	-	36-32.1	G_1 إلى G_4	فحم كوكى متوسط

	602	-	36 <		
700	-	-	32 <		
	701	-	32 <	E إلى G	ضعيف الكوكى
	702	-	36-21.1		
800	-	-	32 <		
	801	-	36-32.1	C إلى D	ضعيف الكوكى جداً
	802	-	36 <		
900	-	-	32<		
	901	-	36-32.1	A إلى B	غير كوكى
	902	-	32 <		

Cke coal = فحم لازن، أو فحم كوكى (الذى يتحول إلى الكوك إذا سخن بمعزل عن الهواء).

التقسيم طبقاً لـ : (ASTM)

القسم الذى يحتوى على أقل من 31% مادة متطايرة على أساس الخلو من المواد المعدنية يصنف فقط على أساس الكربون المثبت أى 100%. وينقسم إلى خمس مجموعات أى > 98% كربون مثبت، من 92-98% كربون مثبت، 78086% كربون مثبت، 69 - 78% كربون مثبت. الثلاثة الأول من هذه المجموعات تسمى الانثراثيت (Anthrathites) والاثنان الأخيران يسمى كل منهماالفحم البيتوميني باقى الفحم البيتومينى والفحم دون البيتومينى وفحم اللجنيت يتم تصنيفها إلى مجموعات تتحدد بالقيمة الحرارية للفحم المحتوى على طبقة الرطوبة الطبيعية (أى الفحم عند استخراجه من المنجم ولكن خالى من أى رطوبة على سطح الكتلة.

التقسيم يشمل ثلاث مجموعات من الفحم البيتومينى بقيمة حرارية رطبة أقل من 1300 إلى أقل من 8300 وحدة حرارية انجليزية على الرطل، مجموعتان من فحم اللجنيت بقيمة حرارية رطبة أقل من 8300 وحدة حرارية انجليزية على الرطل. هذا التقسيم يفاضل بين اللجنيت المدمج والغير مدمج وبين خواص التأثير الجوى (التجوية) بين الفحم البيتومينى وفحم اللجنيت.

الفصل الثالث عشر

كربنة الفحم وتصنيع الكوك
واستعادة المنتجات الجانبية

13

1- الكربنة : Carbonisation

تسخين الفحم بمعزل عن الهواء لإنتاج الكوك يسمى كربنة الفحم أو التقطير الإتلافى (Distructive Distillation). الغرض الرئيسى منه هو لإنتاج الكوك بينما المنتج المصاحب يسمى غاز فرن الكوك (Coke oven cas)، الذى منه يتم فصل العديد من المنتجات السائلة مثل القار (Tar)، والبنزول (Benzol)، النفثالين (Naphthalene)، الفينول، الأنثراسين..الخ.

2ـ أنواع الكربنة :

يوجد أساساً نوعين من الكربنة طبقاً لدرجة حرارة التسخين للفحم فى معزل عن الهواء- وهما الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة والكربنة عند درجة الحرارة المرتفعة ظواهرهما البارزة موضحة فى الجدول الآتى :

جدول (13/1) الظواهر الرئيسية لكربنة الفحم عند درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة

الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة	الكربنة عند درجة الحرارة المرتفعة
أ- تتم عند درجة حرارة 700ْم	أ- تتم بعد 1000ْم
ب- تنتج الفحم المكربن (Semi-coke) الذى يستخدم كوقود منزلى غير منتج للدخان. وأحياناً يستخدم فى الغلاية لتجنب الدخان كذلك	ب- لإنتاج الكوك الميتاليرجى للاستخدام فى الفرن العالى وأفران صهر المعادن فى المسبوكات.
جـ- إنتاج غاز فرن الكوك قليل وهو حوالى (150- 160 Nm^3 gas/ton) من الفحم الجاف. إنخفاض إنتاج الغاز يرجع إلى انخفاض إزالة المواد المتطايرة للفحم وانخفاض التكسير للهيدروكربونات عند درجة حرارة الكربنة المنخفضة.	جـ- زيادة فى إنتاج غاز فرن الكوك بسبب زيادة التكسير للهيدروكربونات (أساسا الميثان فى غاز فرن الكوك) عند درجة الحرارة العالية. لإنتاج حوالى (270-300 Nm^3/ton) للفحم الجاف.
د- إنتاج عالى من القار، حيث يصل إلى	د- إنتاج القار أقل. حيث يصل إلى 3%

10% للفحم الجاف.	من شحنة الفحم الجاف.
هـ- إنتاج منخفض للأمونيا.	هـ- زيادة إنتاج الأمونيا ($10-15\ gm/Nm^3$) من غاز فرن الكوك
زيادة القيمة الحرارية لغاز فرن الكوك بسبب زيادة نسبة غاز الميثان والهيدروكربونات الغير مشبعة فيه. القيمة الحرارية هى حوالى 6000-6500 كيلو كالورى/Nm^3	القيمة الحرارية لغاز فرن الكوك أقل. وهى حوالى 4200-4400 كيلو كالورى/ Nm^3 بسبب قلة نسبة الهيدروكربونات نتيجة تكسيرها عند درجة حرارة الكربنة العالية.
القار المنتج ذو طبيعة اليفاتية. فهو يحتوى على كمية أقل من المركبات الحلقية الأروماتية مثل البنزين، تولوين، نفثالين، الانثراثين..الخ ولكن المحتوى من حامض القار أعلا	القار المنتج به منتجات حلقية أروماتية أعلا (وهذا يرجع إلى تفاعل التيلر للمركبات ذات التسلسل المستقيم والذى يتم عند درجة الحرارة المرتفعة.
بعد الكربنة، تفريغ الكوك يشكل صعوبة نظراً لأنه ينتفخ كثيراً ولكنه لا ينكمش كثيراً عند نهاية التكويك بسبب انخفاض درجة حرارة التكويك.	تفريغ الكوك أسهل حيث ينكمش أخيراً إلى حد كبير بسبب ارتفاع درجة حرارة الكربنة.
الكربون الحر فى القار (الناتج من تكسير الهيدروكربونات) يكون قليلاً. فهو حوالى 5-10% من القار. ذلك بسبب عدم شدة التكسير ($HC \rightarrow H+C$) عند درجة الحرارة المنخفضة .	الكربون الحر فى القار يكون أكثر (بسبب زيادة شدة التكسير للهيدروكربون عند درجة الحرارة العالية. فهو حوالى 15-20% من القار. زيادة الكربون فى القار يعيق الحركة الهيدروليكية وخطوط مواسير تدفق القار.
الكوك الناتج يكون أضعف (بسبب قلة الانكماش) زيادة الحجم وزيادة النشاط (بسبب زيادة المسامية)	الكوك المنتج يكون أكثر قوة (أى مؤشرات التفتت، والبرى يكون أكثر)، أصغر فى الحجم ,اقل فى النشاط (بسبب قلة المسامية) بسبب زيادة كمية انكماش الكوك عند درجة الحرارة المرتفعة.
محتوى الكوك من المادة المتطايرة يكون أكثر (5- 7%) لذلك، يسهل حرقه بسبب انخفاض درجة حرارة الحرق للكوك المحتوى على نسبة كبيرة من المادة المتطايرة. درجة الحرق هى حوالى 425 °م.	المادة المتطايرة فى الكوك أقل (1-2%) لذلك، فإن درجة حرارة الحرق تكون أعلا. درجة حرارة الحرق لهذا الكوك تصل على 605 °م.

المحتوى من الهيدروجين فى غاز فرن الكوك يكون أقل (35-40%). لذلك فإن الفرق فى القيمة الحرارية الكلية والصافية يكون أقل	محتوى غاز فرن الكوك من الهيدروجين يكون أكثر (55-60%). وهو مفيد فى ربط مصنع إنتاج السماد النيتروجينى مع مصنع الصلب حيث يحصل على الهيدروجين (لصناعة الأمونيا) من غاز فرن الكوك وذلك من خلال التبريد الشديد:
إنتاج الكوك يكون زائداً، فهو يصل إلى 77% من الفحم	إنتاج الكوك أقل حيث يصل إلى 70% من الفحم الجاف.

التغيرات الطبيعية والكيميائية أثناء الكربنة : جدول (13/2)

درجة الحرارة °م	التأثير	طبيعة المنتجات: المادة الصلبة المتبقية	طبيعة المنتجات: القار والزيت	طبيعة المنتجات: الغاز
300	درجة حرارة التحلل الأولية	الفحم	لا شئ	بعض من CO_2 + H_2O ، CO
320	الظهور القليل لزيت الفحم	الفحم	زيت خفيف ملون، رقيق	بعض من CH_4 +الغير مشبع
360	تصاعد ملاحظ للكربون الكثيف، الزيوت والغازات الهيدروكربونية، بقايا الفحم تبدأ فى الليونة	ليونة جزئية	زيت غامق، أحمر أو بنى	زيادة CH_4، زيادة البارافينات، بعض من H_2
460	انخفاض انتاج الزيت والقار الكتلة اللدنة المتمددة تتجمد إلى شبه الكوك	شبه الكوك الصلب مع أقصى بناء فقاعة وضعف جدران الخلية	تقريباً زيت لزج أو قار	
600	توقف الزيت والغاز، بداية انكماش شبه الكوك الصلب	يكون شبه الكوك أكثر صلابة وينكمش، اللون مازال أسود	لا ينبعث	انخفاض إنتاج الهيدروكربونات، الماء، CO
1050-900	استمرار الانكماش والصلابة للكوك، تغير البناء مع بداية تكون شبكة الجرافيت	صلب، مظهر فضى رمادى	لا ينبعث	الغازات، أساساً CH_4, H_2 , CO

لذلك فإن آلية الكربنة يمكن تلخيص حدوثها فى ثلاث مراحل:

المرحلة الأولى:

فى هذه المرحلة يحدث التحلل الأولى للفحم عند 700°م حيث تكون المنتجات مثل H_2S, CO_2 , H_2O للكيماويات (Phenolics , Olefins, parrafins, Aromatics) المركبات المحتويه على النيتروجين..الخ.

المرحلة الثانية:

التفاعل الحرارى الثانى، بجانب المنتجات المنبعثة فى المرحلة الأولى التى تمـر خلال الكوك الساخن، خلال حوائط الفرن الساخنة وخلال الفراغ عالى السخونة فـى الفرن فإنه تنتج عمليات تخليق وتحلل. يتصاعد H_2 وتكون المواد الأروماتية والميثان عند 700°م. تحلل المركبات المعقدة المحتوية على النيتروجين منتجة N_2, HCN, NH_3 ، Pyridine.

المرحلة الثالثة:

استمرار إزالة الهيدروجين من المتبقى فى الفرن منتجا الكوك الصلب.

الإنتاج التجارى للكوك منخفض درجة الحرارة يتم بالآتى:

- الكربنة فى طبقات رقيقة فى معوجات عمودية بالتسخين الخارجى- طريقة (coalite or parker).
- التسخين الداخلى بالحرارة من منتجات الحرق لجزء من الغاز المنتج مـن عملية (Rexo).
- الكربنة فى معوجات راسية بالغاز المستمر.

إنتاج الفحم الميتاليرجى: (بالكربنة عند درجة الحرارة العالية):

يستخدم أساساً نوعين من الأفران لإنتاج الكوك الميتاليرجى وهما:

- فرن الكوك (فرن خلية النحل)
- أفران الكوك للمنتجات الجانبية.
- أفران الفقد الحرارى.
- أفران التجديد (Regenerative Ovens).

الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة :

الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة تتم أساساً لإنتاج فحم الكوك الغيـر منـتج للدخان والذى يستخدم فى الأغراض المنزلية.

الانتقال الحرارى خلال شحنة الفحم ضعيف جداً عند الكربنة فى درجة الحرارة المنخفضة والذى يتم التغلب عليه فى محطات الكربنة الحديثة باستخدام إما المعدن بالتسخين الخارجى أو المعوجات الحرارية ذات العرض الضيق أو المعوجات ذات التسخين الداخلى الدوارة أو الثابتة أو الجمع بين الاثنين.

كلاً من الفحم والفحم المكربن (Semi-coke) لهم توصل حرارى ضعيف. فى الطبقة الثابتة للتسخين الخارجى للفحم يلزم التدرج فى درجة الحرارة العالية للحصول على الكربنة فى وقت معقول والذى يؤثر على الناتج من خلال الكربنة الزائدة للطبقات السطحية. لذلك، فإنه تم استخدام العديد من الطرق الأخرى للتغلب على هذه الصعوبة. يتم زيادة معدل الانتقال الحرارى فى هذه الطرق باستخدام واحد أو أكثر من الخطوات الآتية:

1. التسخين المباشر للشحنة بالغازات الساخنة.
2. تحريك الشحنة بالسقوط العمودى.
3. تدوير المكربن.
4. استخدام تقنية طبقة التميؤ (Fluidized Bed).

المنتجات المختلفة للكربنة المنخفضة للفحم هى:

الفحم المكربن (Semicoke)، القار منخفض درجة الحرارة، سائل (Liquor)، خام الكحول والغاز عند درجة الحرارة المنخفضة. نوعية وإنتاجية تلك المنتجات تتوقف على العملية والفحم المستخدم. مصانع كربنة الفحم عند درجات الحرارة المنخفضة فى العادة تستخدم الفحم من الرتبة المتدنية وفحم اللجنيت والذى يؤدى إلى تكون دخان زائد أثناء الحرق ولكن الفحم المكربن الناتج يكون وقوداً نظيفاً. بعض المنتجات على أساس الجفاف عند 600°م من طريقة (Gray – king assay) هى:

الفحم المكربن 75- 80%، القار 9-12%، سائل 5-7%، وغاز 100-120 (Nm^3/ton). فى المصانع التجارية تكون إنتاجية الفحم المكربن والقار أقل وإنتاجية الغاز أعلا. استعادة الكحول الخام تكون بنسبة 0.5 – 1%.

الفحم المكربن به مادة متطايرة من 6-12%، وهو عالى النشاط، ويمكن حرقه بسهولة إلى لهب بدون دخان وهو وقود منزلى مثالى.

الفحم المكربن المنتج بواسطة كربنة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة فى الطبقة المميعة (Fluidized bed) يتحول إلى قوالب طوب مناسبة للاستخدام المنزلى.

استخدامات أخرى للفحم المكربن أو (Char) هى:

إنتاج الحديد فى الأفران القائمة منخفضة الارتفاع (Low Shaft)، التغويز إلى غاز الوقود (Fuel gas) أو الغاز المخلق للاستخدام فى الصناعات الكيميائية وصناعة الأسمدة، تحضير خليط فرن الكوك وكوقود صناعى.

جدول (13/3) خواص الوقود المنزلى الصلب الغير منتج للدخان المصنع بطريقة

جدول (13/3) الكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة للفحم

الخواص	درجة أولى	درجة ثانية	درجة ثالثة
المادة المتطايرة 5%			
أدنى	6	6	6
أقصى	12	12	12
الرطوبة %			
أقصى	6	6	6
إجمالى المواد الخاملة (رماد + رطوبة) %	حتى 30	40.1-30.1	50-40.1
القيمة الحرارية، كيلو كالورى/كجرام	5510 <	5500-4510	4500-3500

فى حالة الوقود المصنع من فحم اللجنيت، فإنه يمكن قبول المواد المتطايرة لا تزيد عن 15%، والرطوبة لا تزيد عن 15%].

القار المنتج عند درجة الحرارة المنخفضة يسمى القار الأولى (Primary Tar) حيث أن التعاقب بتفاعلات التكسير الثانية يكون صغيراً بسبب ظروف درجة الحرارة المنخفضة نسبياً. وهو خليط معقد جداً من الفينولات العالية، الهيدروكربونات الأروماتية المستبدلة، والعديد من المركبات النيتروجينية والمؤكسدة للفحم والهيدروجين..الخ. العديد من مستحضرات المبيدات للحشرات يتم تصنيعه من هذا القار. يمكن إنتاج كيماويات ووقود سائل منه.

الكحول الخام (Crude spirit) يقابل البنزين الخام ذو الخصائص المانعة للخبط (Benzol) من الكربنة عند درجة الحرارة العالية، ولكن يحتوى نسب أكبر من (Olefins , Naphthenes, Paraffins). يمكن إنتاج وقود المحركات من خام الكحول (Crude spirit).

الخواص التقليدية للغاز المنتج بالكربنة للفحم عند درجة الحرارة المنخفضة هى:

الجاذبية النوعية نسبة إلى الهواء 0.6، القيمة الحرارية 6500 كيلو كالورى/ Nm^3، المكونات % هى $CO_2 = 4$، $CnHm = 4$، $CO = 7$، $H_2 = 33$، $CnH_{2n+2} = 45$، $N_2 = 7$. وهو غنى بالهيدروكربونات وفقير فى الهيدروجين مقارنة بالغاز المنتج

بطريقة كربنة الفحم عند درجة الحرارة المرتفعة. إنتاجيته أقل ولكن قيمته الحرارية أعلا.

مثال للمعوجة الرأسية لصناعة الكربنة للفحم عند درجة الحرارة المنخفضة الأبعاد:

الطول = 1.98 متر

الإرتفاع = 6.4 متر

العرض = 178 مليمتر عند القمة، 279 مليمتر عند القاع

الإنتاجية من كربنة الفحم عند 500- 700°م هى:

كوك لين = 70% من الفحم

غاز = 85 - 140 متر مكعب/ ا لطن وله قيمة حرارية

6200 كيلو كالورى/ Nm^3

القار = 45 - 90 لتر /طن من الفحم

البنزول (Benzol) أو الزيت الخفيف = 5-10 لتر/طن للفحم

الغاز يمكن استخدامه فى مختلف الأغراض وفى صناعة الكيماويات، وأساساً الفينولات (Phenols).

الكربنة عند درجة الحرارة المرتفعة:

High temp carbonization (HTC):

تستخدم الكربنة عند درجات الحرارة العالية فى صناعة الكوك الميتاليرجى. يوجد نوعين من أفران الكوك للكربنة عند درجة الحرارة المرتفعة وهما: أفران: (فرن خلية النحل Beehive) ، (By Product oven)

فرن خلية النحل : (Beehive oven)

يصنع فرن خلية النحل من الطوب الحرارى وله سقف فى شكل قوس يشبه خلية النحل. توجد فتحة دائرية عند القمة لدخول شحنة الفحم ثم لصرف الغاز العادم خارج الفرن. يوجد باب جانبى الذى من خلاله يتم تفريغ شحنة الكوك بعد التكويك.

أبعاد فرن خلية النحل هى تقريباً:

الارتفاع = 2 متر، قطر القاعدة 3.5 متر، الطاقة = 5.7 طن من الفحم يتم الإمداد بحرارة الكربنة بحرق المادة المتطايرة للفحم وجزئياً بواسطة الفحم نفسه. الغازات

المنتجة تحرق بالهواء المسحوب خلال فتحة عند قمة باب مغلق. تتقدم الكربنة من القمة إلى قاع شحنة الفحم. عند نهاية الكربنة، يتم فتح الباب ثم تبريد الكوك (Quenched) بالماء ثم تفريغه يدوياً أو آلياً.

مميزات وعيوب صناعة الكوك بواسطة فرن خلية النحل:

العيوب :

- عدم استعادة المنتجات الجانبية.
- انخفاض إنتاجية الكوك والذى يرجع على الاحتراق الجزئى للفحم.
- الخلط من نوعيات متدنية من الفحم لا يمكن من إنتاج كوك جيد.
- عدم المرونة فى التشغيل.
- إنتاجية الكوك هى فقط 60% مقارنة بـ 75% لفرن المنتج الجانبى.
- طول زمن التكويك أى 2-3 يوم لإتمام التكويك.

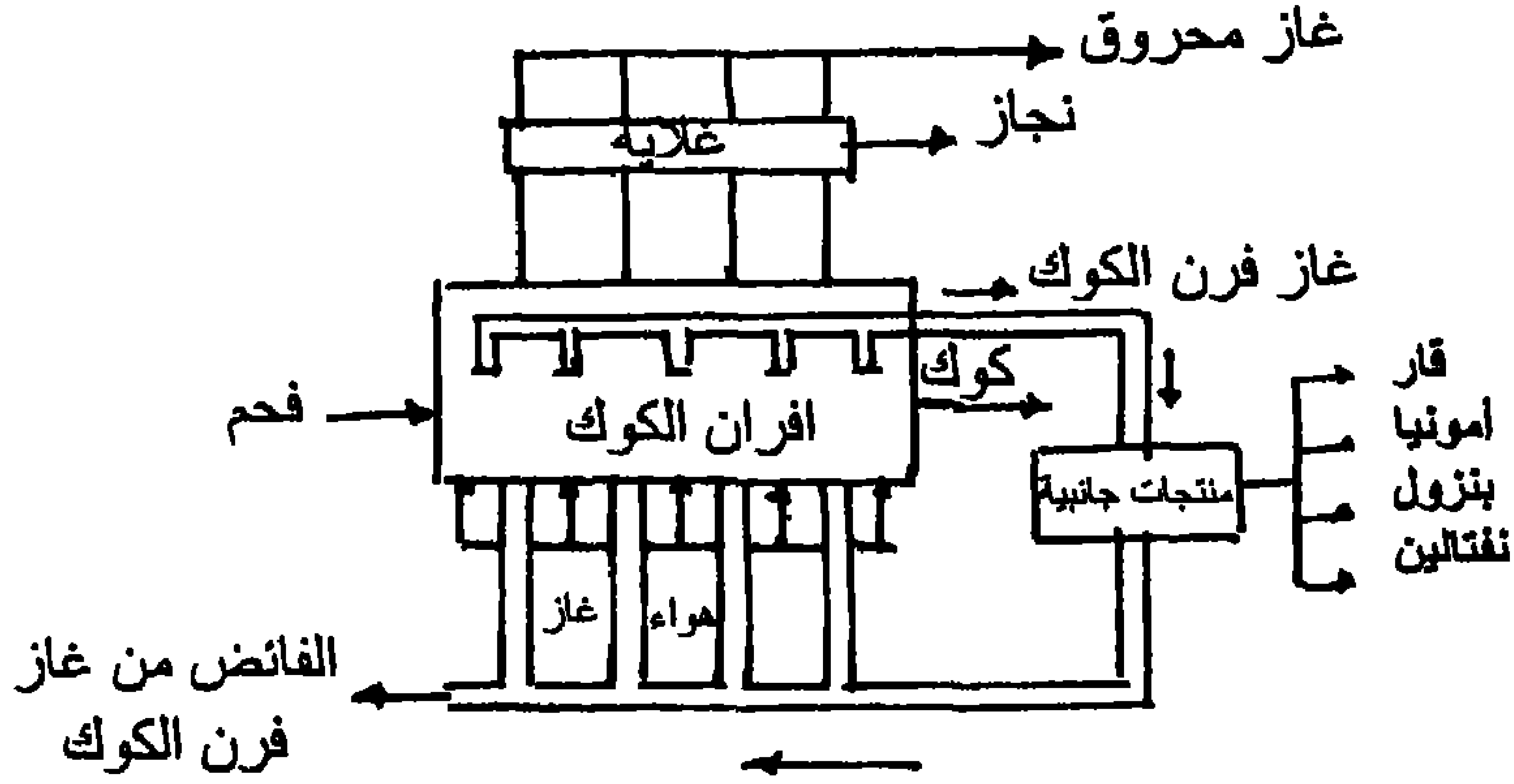
المميزات :

- قوة الكوك وتكتله والنشاط الجيد.
- انخفاض التكاليف الرأسمالية والتكاليف الجارية.
- يمكن إيقافه بدون أى تلف للحرارى على خلاف فرن المنتجات الجانبية.
- إنتاج الكوك الصلب للسباكة المعدنية.
- سهولة الإنشاء.
- ليست هناك حاجة لوقود زائد للتسخين كما هو الحال فى فرن المنتج الجانبى.
- طريقة صناعة الكوك هذه تم إلغاءها رغم استخدامها فى بعض البلدان إلى حد ما.

أفران الكوك – المنتج الجانبى: (By product coke Ovens)

تتكون هذه الأفران من غرفة مستطيلة من الطوب الحرارى بطول 15 متر، وارتفاع 5 أمتار وعرض 0.4 متر مع أبواب متحركة عند الجانبين لإمكان دفع الكوك الساخن إلى الخارج بواسطة الضغط الحركى (Ram). عرض أجناب تفريغ الكوك يزيد قليلاً (3-4 سم عن جانب الدافعة). ينظم عدد كبير من الأفران حيث غازات التسخين العادمة تكون بينها، ومنظمة فى شكل بطارية مع المسترجع (Regenerator)

للتبادل الحرارى بين الغازات العادمه الساخنة وهواء الاحتراق، موضوعاً إلى أسفل. شكل (رقم 20) لفرن الكوك بالحرارة العادمة.

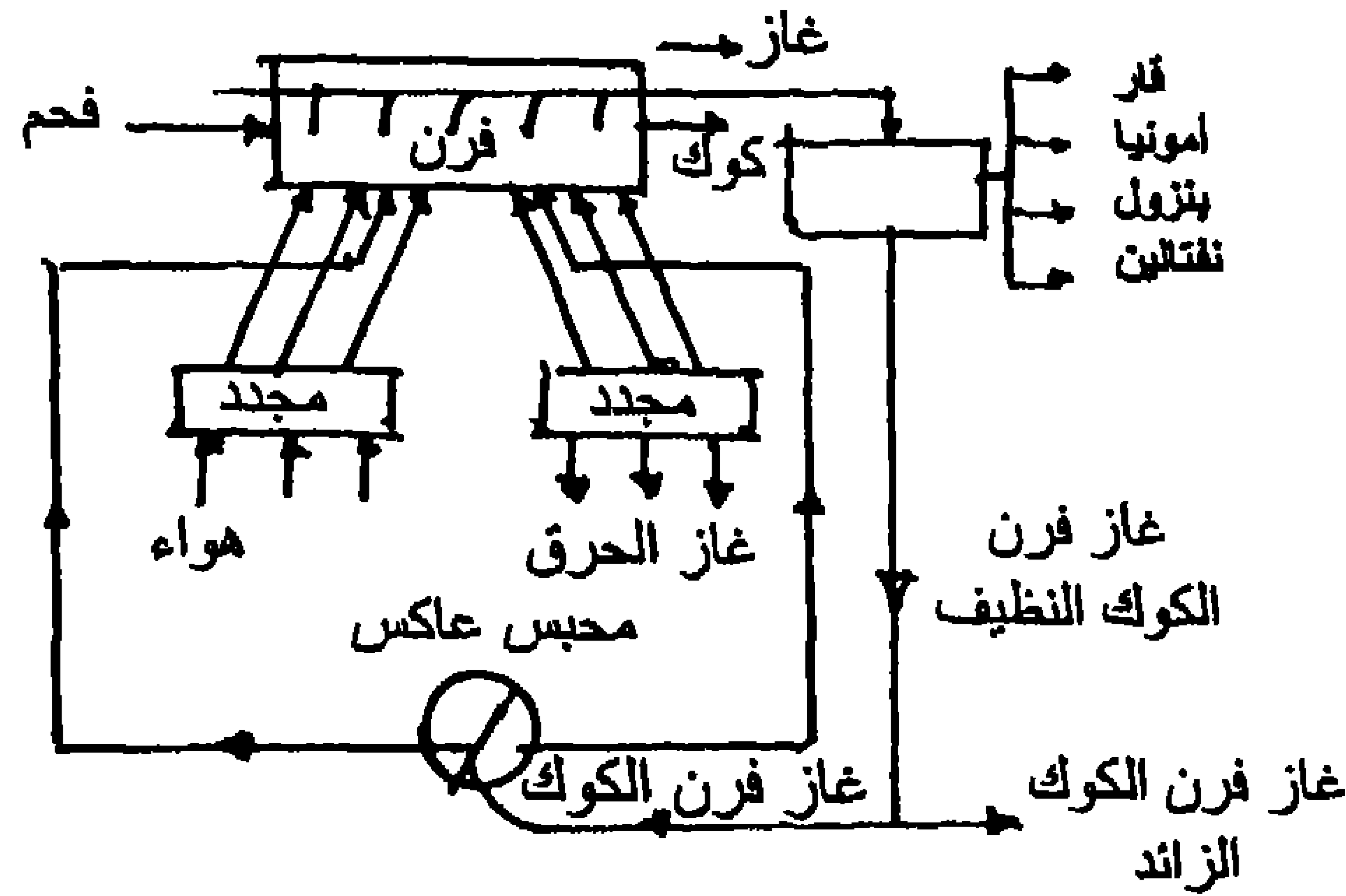


شكل (21) نوع الفقد الحرارة لفرن الكوك

عادة يتم إدخال فحم التكويك من خلال العديد من ثقوب التغذية العلوية. كل زوج من الأفراد المفصولين بواسطة نظام مداخن عمودية يمكن تسخينهما بواسطة غاز الإنتاج (Producer gas)، غاز فرن الكوك، أو غاز الفرن العالى. يتم التسخين المسبق لهواء الحرق فى مسترجعات (Regenerators). فى حالة استخدام غاز الفرن العالى أو غاز الإنتاج للتسخين فإنه يمكن تسخينه المسبق ولكن غاز فرن الكوك لا يتم تسخينه المسبق ذلك لأن الهيدروكربونات (أساساً الميثان) الموجود يحدث له تكسير HC---> (H+C) بما ينتج عنه ترسيب سناج الفحم على حوائط المسترجع بما يقلل من طاقة الانتقال الحرارى. كذلك فإن سناج الفحم يمكن أن يسبب حدوث انسداد فى المواقد ذات القطر الصغير فى غرف التسخين.

درجة حرارة تصريف الغازات فى غرفة التسخين تظل عند حوالى 1200 إلى 1300°م. زمن الكربنة لشحنة الفحم بمقدار 22 طن يختلف ما بين 16 إلى 18 ساعة طبقاً لعرض الفرن.

حوائط الفرن تكون من طوب السيليكا، حيث المقاومة العالية لدرجة الحرارة المرتفعة تحقق زيادة عمر الخدمة ويمكن الجدران من أن تكون رقيقة لتحقيق ارتفاع الانتقال الحرارى خلالها.



شكل (رقم22) فرن الكوك المجدد

يتم تحميل وتفريغ الأفران بطريقة خاصة وذلك للمحافظة على استمرار تجانس درجة الحرارة على كل حوائط الفرن لتجنب تلف البطارية. يتم كذلك المحافظة على درجة الحرارة الثابتة وذلك بعكس تدفق غازات الاحتراق خلال المداخن والمسترجعات كل 30 دقيقة. نهايات الفرن يتم لحامها بواسطة الأبواب المبطنة بالطوب – الثقيل.

خلال التكويك، يتم سحب الغاز والقار خلال ماسورة الصعود والمرور إلى خط التجميع الرئيسى للغاز والذى يسمى الخط الرئيسى الهيدروليكى. عند الكربنة الكاملة للكوك فإنه يتم دفعه بواسطة آلية الانضغاط إلى خارج الفرن ثم إلى عربة التبريد والتبريد بالماء. البديل بالتبريد الجاف باستخدام غازات التدوير الخاملة ($CO+ N_2$) والتى تنقل الحرارة إلى الغلايات التى تعمل بالحرارة العادمة بما يحقق أكبر قدر من الحرارة ولكن مشكلة التآكل تكون حادة.

خلال الكربنة ينتفخ الفحم أولاً ولكنه ينكمش مع ارتفاع درجة الحرارة. هذا يضع بعض الضغط على الحوائط والفرن لا يتم دفعه حتى انكماش الكوك بعيداً عن الحوائط. لذلك فإن خلط شحنة الكوك يتم للحد من الانتفاخ.

أفران الفقد الحرارى وأفران الاسترجاع هما متشابهان فى العمل ولكنهما يختلفان فقط فى نسبة غاز أفران الكوك المتاح للاستخدام الخارجى. فى نوع الفقد الحرارى يتم توليد البخار بالغاز العادم الساخن بنقل حرارته إلى غلاية الحرارة العادمة بينما فى أفران الاسترجاع، يتم التسخين المسبق لهواء الاحتراق والذى يتم تسخينه بواسطة الغازات العادمة الساخنة. أفران الاسترجاع، تتطلب غاز أقل كثيراً لتسخين الفرن مقارنة بأفران الفقد الحرارى.

استعادة المنتجات لجانبية: (By Products Recovery)

يتم تعريض غاز فرن الكوك إلى المعالجات الآتية لاستعادة المنتجات الجابنية قبل استخدامه كوقود غازى.

أ- تبريد الغاز لتكثيف القار والسوائل النشادرية.

ب- الفصل الاليكتروستاتيكى للقار المتبقى.

جـ- استعادة الأمونيا فى شكل كبريتات الأمونيوم بالتفاعل مع حامض الكبرتيك.

د- غسيل الغاز بالزيت لاستعادة النفتالين والبنزول.

هـ- إزالة الكبريت من الغاز بواسطة ايدروكسيد الحديد الرطب.

و- توزيع غاز الوقود لأفران المستهلكين.

المنتجات العادية عند تكويك الفحم فى درجة الحرارة المرتفعة فى فرن المنتج الجانبى:

المنتجات	% بالوزن
كوك	75
غاز	15
قار	3
بنزول	1
أمونيا	1
بخار ماء	5
	100

عملية تصنيع الكوك فى أفران الكوك الملتصقة بمصنع الصلب:

أفران المنتج الجانبى للكوك الحديثة يتم تصميمها لإنتاج الكوك وذلك لاستعادة منتجات الكربنة. الأفران تكون ضيقة ومستطيلة المقطع. وهذه يتم تسخينها من كلا الجانبين خلال مداخن رأسية. الحوائط تصنع من طوب السيليكا والحرارة الضرورية يتم إنتاجها بحرق الغازات داخل غرفة المدخنة الضيقة ما بين الحائطين. الأفران يتم تنظيمها فى صف لتكوين بطارية من أفران الكوك.

الأبعاد العادية لأفران الكوك.

أ- الطول : 13 – 15 متر

ب- الارتفاع : 4.5 – 5 أمتار (ارتفاع 7 أمتار يستخدم كذلك)

جـ- العرض : – المتوسط – 400 مليمتر (وقد يصل على 600 مليمتر)

جانب الكوك – 425 مليمتر

جانب الضاغط الحركى (Ram) 375 مليمتر

يتم إدخال خليط الفحم إلى غرف فرن الكوك من القمة بواسطة عربة الشحن مع التسوية باستمرار. فتحات الدخول يتم قفلها بعد تمام عملية الشحن. تتقدم الكربنة لمتوسط عدد ساعات التكويك من 15 – 18 ساعة. بعد نهاية التكويك يتم فتح الأبواب على كلا جانبى فرن التكويك حيث يتم دفع الكوك الأحمر الساخن بواسطة الضاغط الحركى (ذراع الدفع) إلى عربة التبريد. يكون حائط فرن الكوك مستدق من جانب الدافع. جانب فرن الكوك حيث تعمل آلة الدفع يعرف بجانب الضغط الحركى (Ram) أو جانب الدافع والجانب الآخر يعرف بجانب الكوك. عربة التبريد تستقبل فحم الكوك الأحمر الساخن من هذا الجانب للتبريد. الكوك الأحمر الساخن يتم تبريده بكمية ضخمة من المياه ويصبح جاهزاً للاستخدام بعد الطحن والغربلة.

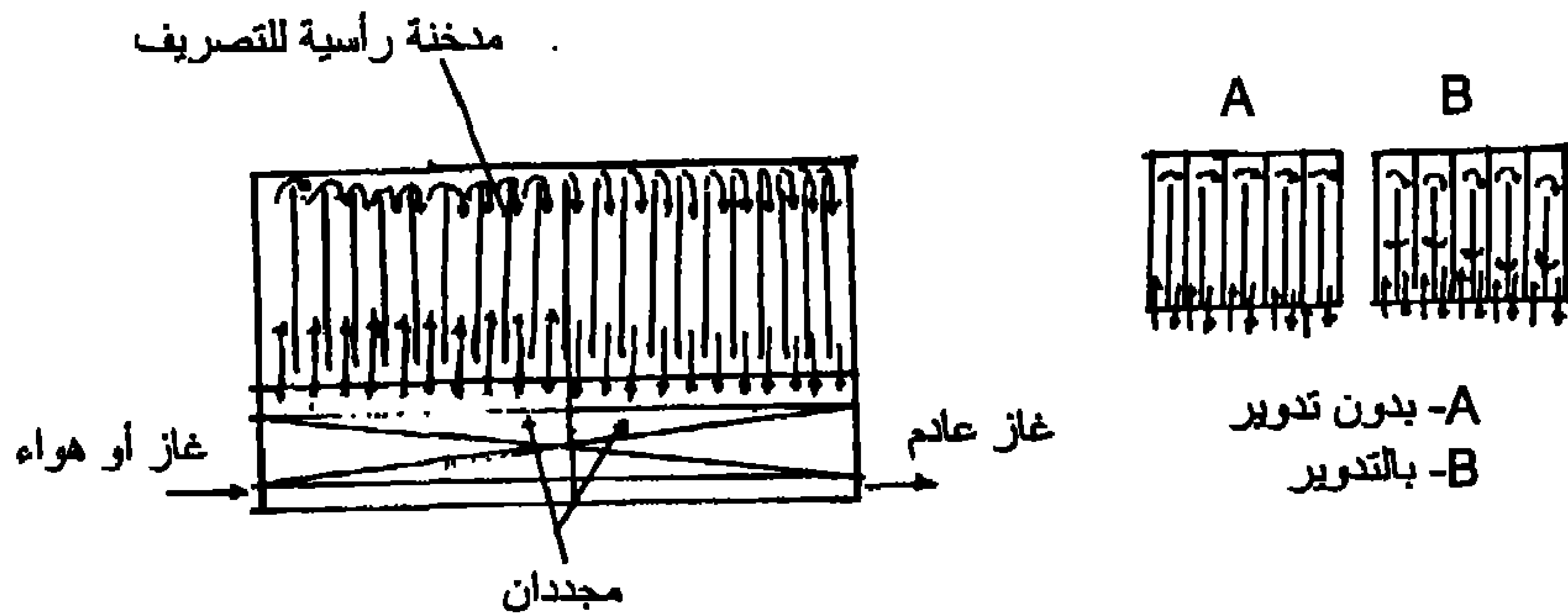
الوقود الغازى المستخدم عموماً لتسخين أفران الكوك هو غاز أفران الكوك، غاز الفرن العالى، غاز الإنتاج. الغازان الأخران فقط هما اللذان يتم تسخينهما المسبق مع الهواء. غاز فرن الكوك لا يتم تسخينه مسبقاً ولكن يتم حرقه فى الهواء الذى سبق تسخينه. التسخين المسبق يتم بواسطة المسترجعات (Regenerators).

فى بعض أفران الكوك يستخدم خليط الغازات (خليط من غاز الفرن العالى، وغاز فرن الكوك) لتسخين أفران الكوك والذى يعطىطول لهب أعلا وتحكم أفضل لمعدل التسخين.

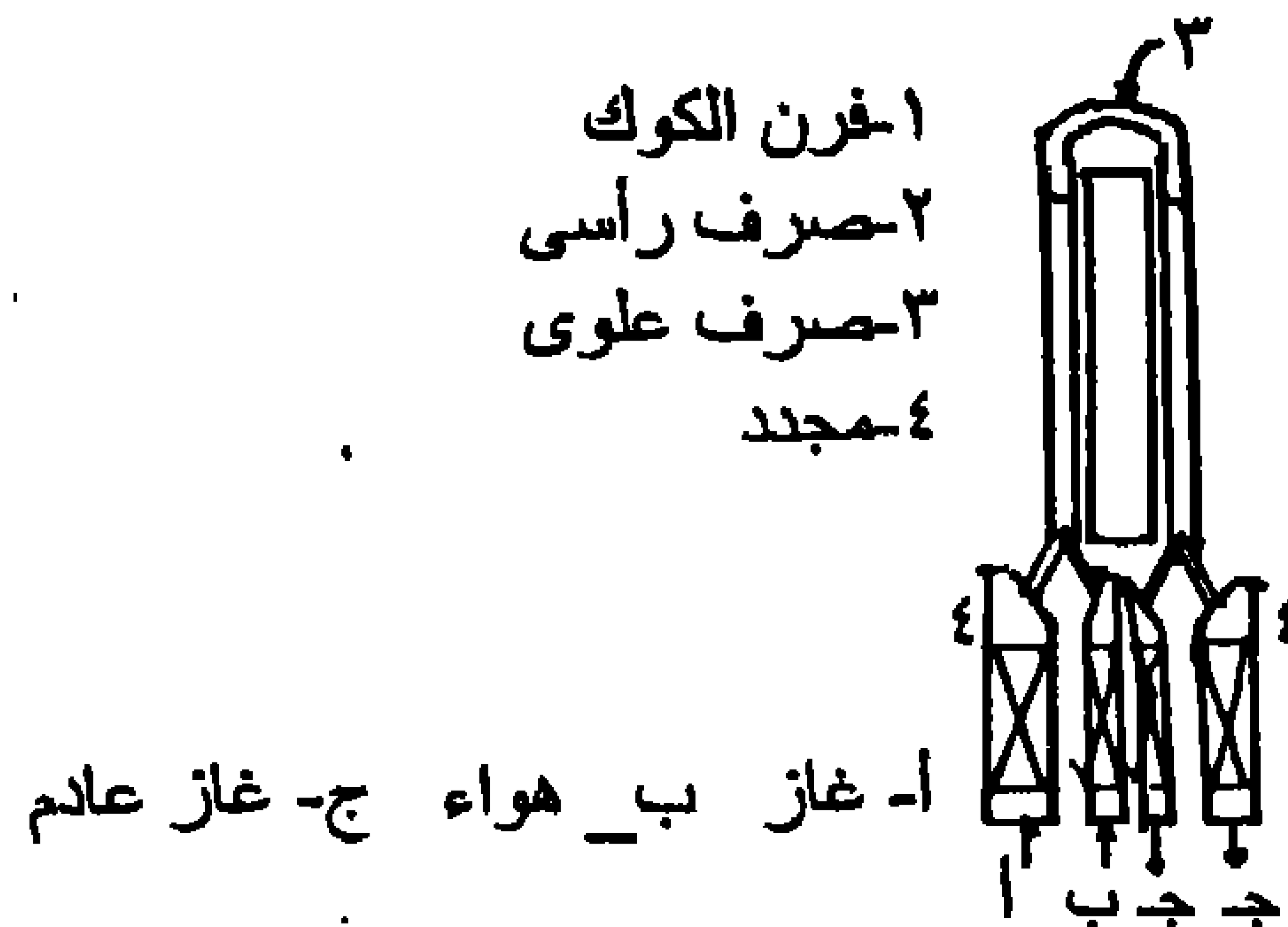
غرفة التسخين (الموجودة على كلا جانبى الفرن).تنقسم إلى مقاطع عديدة بواسطة حوائط قواطيع. المواقد تكون موضوعة عند القاع تكون فى أزواج (تسمى مواقد تحت الحرق). فى الدورة الأولى يحترق الغاز فى واحدة وتمر الغازات العادمة خلال مجموعة أخرى من المحارق. بعد 20 أو 30 دقيقة فإن تدفق الغاز ينعكس أى يحترق الغاز فى مجموعة أخرى من المحارق وتؤخذ الغازات العادمة إلى الخارج خلال المحارق التى تم إشعالها أولاً. هذا التدفق العاكس للغاز/ الهواء والغاز العادم يتم باستمرار على فترات ثابتة (عموماً 20 أو 30 دقيقة). هذا النوع من المحارق يسمى المداخن الرأسية المزدوجه (Twin vertical flues) فى نفس التصميم، يوجد إمكانية تدوير جزء من الغاز العادم عند القاع فى غرفة التسخين. المسترجعات والتى تكون عادة من الطوب الحرارى تستخدم فى استعادة فاقد الحرارة من الغاز العادم فى الدورة الثانية (هواء أو الغاز يتم تسخينه فى المسترجع الساخن مثل الدخول على المحارق).

كل غرفة تسخين تكون مزودة بعدد أثنين من المسترجعات. فعند مرور الغاز العادم خلال مجموعة واحدة (حيث يتم تسخين الطوب) فإن الوقود الغاز (غاز الفرن العالى، الغاز المخلوط، غاز الإنتاج ..الخ) والهواء يتم تسخينه فى المجموعة الأخرى قبل الإشعال فى الموقد.

فى نظم تسخين أخرى لأفران الكوك المسماة نظم المدخنة العلوية المتقاطعة (Cross over flue)، تمر الغازات العادمة من غرفة تسخين إلى الأخرى خلال مدخنة علوية متقاطعة عند قمة الفرن. حركة غاز الوقود الهواء والغاز العادم فى غرفة التسخين موضحة فى الأشكال المبسطة رقمى (23، 24).



شكل رقم (23) تصريف لرد مزدوج أو شعرى



شكل (24) نظام التسخين العرضى لافران الكوك

الخواص الطبيعية والكيميائية للكوك :

محتوى الرماد والرطوبة فى الكوك :

يكون المرغوب فى الكوك الميتاليرجى انخفاض نسبة الرماد والرطوبة. يمكن تحقيق انخفاض مستوى الرطوبة فى الكوك بالتحكم المناسب لإمداد المياه أثناء تبريد

الفحم. لذلك فإن التبريد الجاف باستخدام غاز خامل تم اقتراحه ولكن الكوك الجاف يكون مغبراً ويمكن أن يسبب مضايقات أثناء التداول. الكوك الميتاليرجى يجب أن يكون محتواه من الرطوبة أقل من 1.5%. كل 1% ماء إضافى فى فرن الكوك اللامح يزيد من استهلاك الوقود بنسبة 1.2%. أقصى رماد فى الكوك الميتاليرجى هو 8%. كل 1% إضافى من الرماد فى فرن الكوك تزيد من استهلاك الوقود بنسبة 1%. بالإضافة إلى أن زيادة المحتوى من الرماد تصبح غير مرغوب فيها إذا تسببت فى مشاكل عند الانصهار. كذلك، حجم الخبث المنتج فى الفرن اللافح يصبح كثيراً مع زيادة الرماد بينما ينتج عنه انخفاض فى الحجم المفيد وبالتالى إنتاج الحديد الغفل (Pig Iron) من الفرن العالى ينخفض. الكوك ذو المحتوى العالى من الرماد له مقاومة عالية للبرى.

الكثافة والمسامية : (Density and Porosity)

كلما كان الفحم تام الإزالة من المواد المتطايرة كلما قاربت كثافة الكوك تلك للجرافيت (أى 2.3)- التكويك ينتج تكون بناء مسامى الذى يزداد فى الكثافة بالانكماش عند التسخين التالى عند درجة حرارة مرتفعة. نظراً لأن الكوك يحتوى على آثار من الهيدروجين ومن المواد المعدنية للفحم، فإن كثافته المطلقة لن تصل مطلقاً للجرافيت. كلما زادت رتبة الكوك، كلما زادت كثافة الكوك (تتغير من 1.7 إلى 1.95 فى حالة C فى الفحم من 81 إلى 89%). مع زيادة وقت ودرجة حرارة الكربنة (مع زيادة معدل التسخين) تزداد كثافة الكوك بينما تنخفض المسامية.

الكوك الأكثر كثافة (أى ذو مسامية منخفضة) يكون أكثر قوة وأكثر صلابة. الخاصية الهامة للكوك بالنسبة للتخزين والنقل هى الكثافة الكلية (Bulk density) أو الحجمية. القيم فى شكل كجرام/ المتر المكعب لأنواع مختلفة من الكوك هى جدول (13/4):

المصدر	الكثافة الحجمية كجرام/المتر المكعب	
	مصنف حجمياً	غير مصنف
فرن الكوك	480 - 417	513 - 465
المعوجة الراسية	417-368	448 - 400
المعوجة الراسية المستمرة	353 -337	368
المعوجة منخفضة درجة الحرارة	305	320

مسامية الكوك ذو درجة الحرارة العالية تختلف ما بين 40 - 50%. المسامية العالية تكون مرغوبة فىكوك الفرن للحصول على معدلات عالية للاحتراق. فى الفرن

العالى (اللافح)، تعتبر القوة العالية أكثر أهمية لأن الكوك يجب اسقاطه فى الفرن العالى من ارتفاع كبير كما يجب عدم كسره قبل السقوط نحو الأرض وذلك لحسن الكفاءة.

الصلابة والقوة : (Hardness and strength)

الصلابة والقوة تعرف بأنها قوة المقاومة للمادة ضد الكسر بالصدمة. اختيار التفتت (Shatter) للفحم الميتاليرجى يعطى قياس المقاومة للتفتت بالصدمة. الصلابة السطحية أو مقاومة الاحتكاك تقاس باختيار (Cochrane). كوك سباكة المعادن يتطلب مقاومة عالية للتفتت. كوك درجة الحرارة المنخفضة أظهر مقاومة عالية للتفتت رغما عن مساميته العالية وقابلية الاحتكاك (Abradiability) يسبب نوعية القوة التى تلين الصدمات. تقاس قوة الكوك بواسطة مؤشر التفتت. كلاً من الصلابة والقوة للكوك يتم قياسهما بمؤشر (Micum index). فى روسيا، يستخدم اختبار (Sundgren drum test) لتعيين قوة وصلابة الكوك.

مؤشر التفتت للكوك : (Shatter index of coke)

مؤشر التفتت للكوك يقيس مقاومة الكوك للكسر بفعل الصدمة، أى قوته.

يتم وضع 50 رطل من الكوك بقطر 2 بوصة فى صندوق مستطيل أبعاده 28 بوصة × 18 بوصة × 15 بوصة موضوع على ارتفاع 6 قدم فوق لوح قاعدة صلب بسمك 2/1 بوصة. القاعدة المفصلية للصندوق يتم تحريرها فجأة، حيث تسقط المحتويات على لوح القاعدة.

يتم إسقاط الصندوق عدة مرات ثم يتم غربلة الكوك خلال عدة مناخل. يتم تسجيل نسبة الكوك المحتجزة على المناخل 1.5 بوصة، 2 بوصة، 2.5 بوصة وتسمى مؤشر التفتت. القيمة الغير مطلوبة لمؤشر التفتت لكوك الفرن العالى هى 80% على المنخل 2 بوصة، 90% على 1.5 بوصة، 97% على 0.5 بوصة.

مؤشر كوشرين لاختبار الاحتكاك للكوك

(Cochrane abrasion test of coke)

هذا المؤشر هو قياس لصلابة الكوك كما يعطى مقاومة الكوك للكسر وللبلى والاحتكاك.

لعمل اختبار الاحتكاك: يتم تدوير 28 رطل من الكوك بقطر 3 بوصة فى برميل صلب ملحوم (بقطر 18 بوصة ومزود بألواح رفع حديدية بزاوية 17° نحو المحور

ذات 2.5 بوصة) عند 18 لفة فى الدقيقة لعدد 1000 لفة. يتم عندئـذ سـحب الكـوك وتمريره خلال المنخل بقطر 8/1 بوصة. نسبة الكوك المتبقى على المنخـل تـسمى مؤشر الاحتكاك. ارتفاع مؤشر الاحتكاك يعنى مقاومة عالية للاحتكاك.

مؤشر الاحتكاك لكوك الفرن العالى يجب أن يكـون حـوالى 80. وهـو يـزداد بالمحتوى من الرماد أو باستخدام فحم ذو قوة انتفاخ منخفضة. يزداد مؤشر الاحتكاك بنسبة 1% تقريباً بزيادة 0.2% فى مؤشر التفتت 2 بوصة.

مؤشر (Micum) للكوك:

مؤشر ميكم هو لقياس كلاً من الصلابة والقوة للفحم:

لتعيين هذا المؤشر يتم وضع 50 كيلو جرام من الفحم بقطر 50 مليمتر فى برميل ميكم الدوار لمدة 4 دقائق بمعدل 25 لفة فى الدقيقة. برميل ميكم هو أسـطوانة مـن الصلب (حيث كلاً من الطول والقطر مقدار كل واحد متر) ومزود علـى اسـتطاليه بأربع من الحديد الزاوى (100 × 50× 10 مليمتر) بفاصل 90 داخل البرميـل. بعـد دوران البرميل، يتم سحب العينة ووضعها فى منخل ذو ثقب دائرى 60 مليمتـر، 40 مليمتر، 20 مليمتر، 10 مليمتر.

نسبة الفحم المحتجز على المنخل 40 مليمتر تسمى مؤشر (M40) بينما نسبة الكوك المار خلال المنخل 10 مليمتر تسمى مؤشر M10 .M40 تعطى مقاومة الكوك للكـسر بالصدمة أى مقياس قوة الكوك M10 تعطى مقاومة الكوك للكسر بالاحتكاك وهى قياس لصلابة الكوك. قيم M40 العالية، M10 المنخفضة تكون مرغوبة للكوك الميتاليرجى.

أدنى قيمة لمؤشر M40 يجب أن تكون 75% وأقصى قيمة لمؤشر M10 يجب أن تكون 14% وذلك للكوك الميتاليرجى.

بالنسبة للفرن العالى بحجم 2000 متر مكعب، فإن M40 يجب أن تزيد عـن 78، M10 يجب أن تقل عن 10.

تفاعلية الكوك (Reactivity of coke)

تفاعلية الكوك هو قدرة الكوك على التفاعل مع الأكسجين، ثانى أكسيد الكربـون، بخار الماء (H_2O). بالنسبة للوقود الصناعى فإن التفاعلية مع الأكسجين هى المهمـة. بالنسبة للوقود المنزلى يكون كلاً من سهولة الاشتعال والتفاعلية العالية لهمـا أهميـة. التفاعلية العالية للكوك تزيد من تكون CO فى مجمرة الفرن العالى. فى فرن الدسـيت (Cupola furnace) تكون درجة الحرارة العالية فى منطقة الأكسدة الكبيرة لذلك فـإن

الكوك ضعيف أو عديم التفاعلية فى كتل كبيرة يكون هو المفضل. فى صناعة غاز الإنتاج، تكون التفاعلية العالية هى المفضلة لزيادة CO فى منطقة الاختزال. فى صناعة غاز الماء (مزيج من CO , H_2) يكون المفضل عدم التفاعلية.

التفاعلية تتناسب عكسياً مع الكثافة المطلقة. وهى تتأثر بوجود مركبات الحديد سهلة الاختزال فى الرماد.

يتم الحصول على الكوك ذو التفاعلية العالية من الفحم ضعيف التحول إلى الكوك بمعزل عن الهواء (Weakly caking) أو الخليط. الفحم اللازن القوى (الذى يتحول إلى الكوك بمعزل عن الهواء)، الفحم ذو الرتبة العالية ينتج كوك ذو تفاعلية منخفضة.

بالنسبة لكوك الفرن العالى، يكون كلاً من القطر والصلابة أكثر أهمية مقارنة بالتفاعلية. درجة حرارة المجمرة الطافية يتم الحصول عليها مع الكوك الغير تفاعلى المحتوى حبيبات قليلة.

تقاس التفاعلية للفحم بالطريقة الآتية:

طريقة لفح الهواء الحرج للكوك:

قيمة طريقة لفح الهواء الحرج للكوك هى أدنى معدل لتدفق الهواء بـ قدم مكعب/ الدقيقة اللازم لاستمرار الاشتعال فى عامود من المادة متقاربة التدرج (من 14 إلى 25 طبقاً للمواصفات البريطانية) والذى يكون بعمق 25 مليمتر وقطر 40 مليمتر. القيمة المثالية لطريقة لفح الهواء الحرج للكوك هى لطرد الكوك 0.06 قدم مكعب/ الدقيقة. الكوك أكثر تفاعلية تكون القيمة أقل.

المحتوى من الفوسفور والكبريت:

الكوك المستخدم لصناعة الحديد الغفل بطريقة الحامض (أى الفرن المبطن بالطوب الحامضى) يجب أن يكون محتواه من الفوسفور أقل من 0.012% ذات الفوسفور لا يمكن إزالته بالبطانة. ولكن، عند صناعة الصلب القاعدى (أى فى الأفران حيث البطانة من الطوب القاعدى) فإن الفوسفور يمكن إزالته من الحديد الغفل بواسطة البطانة. الفوسفور الموجود فى الكوك يسبب قصافة على البارد (Cold shortness) فى الصلب المنتج بينما الكبريت يسبب قصافة على الساخن للصلب أثناء الدرفلة.

الكبريت فى الكوك يصبح جزءاً من الحمل الميتاليرجى، حيث يدخل فى المعدن وفى الخبث. فى صناعة الحديد، 90% من الكبريت تأتى من الكوك ومعظمه تتم إزالته كغاز بما يحتم إضافة الحجر الجيرى ثانياً والقيمة المقابلة من الكوك لتسخينه وصهره. المحتوى من الكبريت فى كوك الفرن العالى يجب أن يقل عن 1% نظراً

لأنه يجد طريقة نحو المعدن مسبباً نتائج خطيرة حيث يسبب القصافة للصلب والتشققات السطحية أثناء الدرفلة لسبائك الصلب.

المحتوى من الرماد:

زيادة محتوى الكوك من الرماد يزيد من صلابته ومقاومته للاحتكاك. أقصى محتوى مطلوب من الرماد هو 8%. الفوسفور والكبريت فى رماد الفحم يسبب القصافة للصلب. الكبريت يزال جزئياً فى الفرن العالى ولكن يجب ألا يزيد عن 1% فى الكوك. الفوسفور فى الكوك يجب أن يكون أقل من 0.012%. الكوك ذو المحتوى العالى من الرماد ينتج خبث أكثر عند استخدامه فى الفرن العالى ويزيد من استهلاكه.

تأثير الفحم ومتغيرات التصنيع على خواص الكوك:

فحم التكويك يجب أن يكون محتواه من المواد المتطايرة من 22 – 30% ومؤشر انتفاخ البوتقة (Crucible swelling) من 4 – 9. فى حالة سقوط الفحم خارج تلك الحدود ولكن يظل يمتلك خواص التكويك، فإنه يمكن استخدامه للكوك الميتاليرجى المتدنى أو الكوك المستخدم فى الأفران. معظم الفحم عالى الانتفاخ خلال مجال التكويك الجيد قد ينتج كوك ضعيف بسبب زيادة الانكماش مع تكون الشقوق. قد تنتج ضغط كافى أثناء عملية الانتفاخ لإتلاف حوائط فرن الكوك. مثل هذه التأثيرات السلبية يمكن التغلب عليها بالخلط مع الفحم الذى لا ينتفخ، الأنثراثيت، حبيبات الكوك أو الشكل المسحوق اللين للفحم الذى يوجد فى طبقات رقيقة بين عروق أنواع الأخرى والذى يسمى (Fussian).

كذلك يمكن استخدام حبيبات الكوك أو تراب الأنثراثيت بالخلط لتحسين الكثافة والصلابة للكوك المنتج من الانتفاخ العالى.

التخزين : (Storage)

مؤشر الانتفاخ للكوك يسقط سريعاً مع الأكسدة عند درجة الحرارة المنخفضة، أى تخزين الفحم ذو الحبيبات الدقيقة والمطحون. نوعية الكوك المنتج من الفحم ضعيف التكويك تنخفض كثيراً عند التخزين لأيام قليلة، ولكن طول التخزين يقلل من مؤشر الانتفاخ. وهذا يمكن أن يكون مفيداً مع بعض من الانتفاخ العالى الخطر للفحم كبديل للخلط مع الفحم الذى لا ينتفخ.

معدل تسخين الشحنة:

ارتفاع معدل التسخين يسبب أقصى انتفاخ فى حالة الفحم قوى التكويك، ولكن تحسين الكوك المتكون من الفحم منخفض الانتفاخ بالأفران الضيقة الحديثة (اتساع

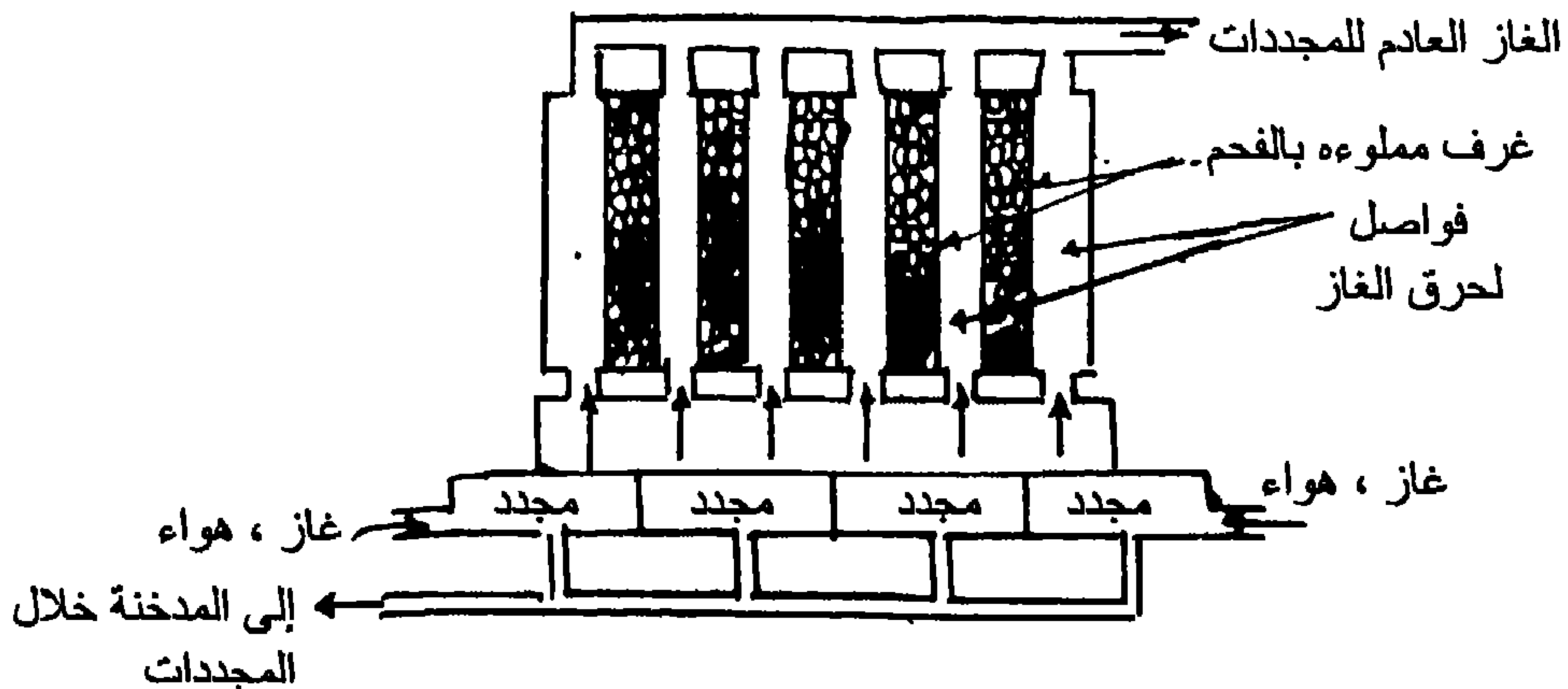
400 مليمتر) ودرجة حرارة العادم 1350 ْم، ومعدل الكربنة حتى 2.5 سم/الساعة. يتم الحصول عليه. عند هذه المعدلات يحتاج الفحم القوى إلى الخلط مع الغير منتفخ، والمفتت مثل (Fussian)، حبيبات الفحم، أو الفحم عالى الرتبة الذى لا يتكوك. هذا بالتالى يحتاج تجانس أكثر بالخلط والتدرج للشحنة منتجاً كوك أكثر صلابة، وأقل تفاعلية، وأكثر تجانساً طبقاً لما هو مطلوب للفرن العالى. معدل التسخين العالى ينتج كوك أصغر.

التبريد (Quenching)

فحم الكوك الساخن الخارج من الأفران يتم تبريده بكمية محكمة من الماء بحيث لا يتم ترك رطوبة حره.

التبريد بالغاز الخامل باستخدام (N_2 + CO) يستخدم فى بعض الحالات. هذه الطريقة تمكن من استخلاص الحرارة من الكوك لتوليد البخار ولكن مشاكل التآكل تكون حادة بالإضافة إلى مشاكل الغبار.

أفران الفقد الحرارى (Waste Heat) وأفران الاسترجاع (Regenerative) متشابهين فى العمل ويختلفان فقط فى نسبة غاز فحم الكوك المتاح للاستخدام الخارجى. فى أنواع الفقد الحرارى، يتم توليد البخار بالغاز العادم الساخن وذلك بنقل حرارته إلى غلاية الفقد الحرارى بينما فى أفران الاسترجاع، يتم تسخين هواء الحرق مسبقاً فى المسترجعات (Regenerators) التى يتم تسخينها بالغازات العادمة الساخنة. أفران الاسترجاع، تحتاج إلى غاز أقل كثيراً لتسخين الفرن مقارنة بأفران الفقد الحرارى. نموذج لأفران المسترجعات موضح فى الشكل رقم (25)



شكل رقم (25) أفران المسترجعات (Oho Hotfmann)

الاتجاه الحديث لصناعة الكوك:

المستهلك الرئيسى لغالبية المنتج (من الكوك) لصناعة الكربنة هو الفرن العالى لصناعة الصلب الذى يعتبر مستهلكاً كبيراً للطاقة. الاتجاه الحديث فى صناعة الكوك يتجه نحو خفض استهلاك الحرارة النوعية فى عمل الكوك باللجوء إلى تقنيات ترشيد الطاقة والإنتاجية العالية لفرن الكوك.

بعض الطرق للاقتصاد فى استهلاك الوقود فى صناعة الكوك هى كالآتى :

*** الاقتصاد فى الوقود عند صناعة الكوك:**

فى حالات محدودية الاحتياطيات من فحم التكويك وتدنى نوعيته واحتواؤه على 20% من الرماد. فإن حوالى 1.35 طن من الفحم تكون مطلوبة لإنتاج 1 طن من المعدن الساخن (الحديد الغفل Pig Iron من الفرن العالى). كربنة واحد طن من الفحم تتطلب 0.6×10^6 كيلو كالورى والتى يفقد منها 50% فى شكل حرارة محسوسة للكوك. **يمكن ترشيد استخدام الطاقة فى صناعة الكوك بالتقنيات الآتية:**

غسيل الفحم :

يمكن خفض محتوى الكوك من الرماد بالغسيل المناسب لفحم التكويك. معظم فحم التكويك فى كل الدول به محتوى من الرماد من 10 ÷ 12% بما ينتج عنه رماد فى الكوك بنسبة 15 – 28%. كل 1% رماد زيادة فى الكوك تزيد من معدل الكوك ما بين 2 – 3%. لذلك، فإنه يتم دائماً غسيل فحم التكويك للحصول على فحم به 16 – 17% رماد. هذا بالإضافة إلى أن المحتوى من الرماد فى خفض حمل نقل الفحم. انخفاض محتوى الكوك من الرماد يزيد من إنتاجية الفرن العالى حيث يقل إنتاج الخبث بما يقلل من استهلاك الوقود.

كذلك فإن المحتوى العالى من الرماد فى فحم التكويك يزيد من زمن الكربنة وبالتالى الزيادة فى استهلاك الوقود فى التكويك حيث يسبب الرماد مقاومة للانتقال الحرارى.

خلط الفحم : (Blending of coal)

دائماً يتم خلط الفحم عالى التكويك مع فحم غير مكوك، مثل الأنثراثيت، حبيبات الكوك، فحم متوسط التكويك، والمفتت مثل (Fussian)..الخ. لمراجعة الانتفاخ الزائد أثناء الكربنة التى قد تتلف حوائط فرن الكوك. خلط الفحم يحسن من الإنتاجية للكوك المتجانس ولمؤشر التفتت وبالتالى فإن إنتاج حبيبات الكوك سيكون منخفضاً وذلك لدرجة الفرن العالى سيكون مرتفعاً.

التسخين المسبق لشحنة الفحم :

شحنة الفحم لفرن الكوك يمكن تسخينها المسبق بواسطة الغاز العادم الآتي من مسترجعات فرن الكوك. التسخين المسبق للفحم يزيد من كثافته الحجمية بما ينتج عنه زيادة في إنتاجية الفرن بجانب خفض فى الوقت اللازم للكربنة والحرارة اللازمة للكربنة.

الحرارة المتبقية فى الغاز العادم يمكن استعادتها إلى حد ما بالتسخين المسبق لشحنة الفحم. التسخين المسبق للفحم حتى 250°م فى معزل عن الهواء يسبب تكثيف المحتوى من الكربون والقيمة الحرارية بدون تأثير قيمة الالتصاق (Agglutinating valve).

التسخين المسبق للفحم المحتوى على نسبة عالية من المواد المتطايرة والمحتوى من الأكسجين ينتج عنه إنتاج كوك ذو نوعية محسنة، وتجانس وثبات. هذا بجانب اتساع مجال استخدام الفحم.

استخدام طوب الفحم :

استخدام 30 – 50% من طوب الفحم المصنع بمساعدة مادة رباط يزيد من كثافة الشحنة بنسبة 7 – 9% ويحسن من خواص التكويك. للشحنة بتمدد الطوب أثناء الكربنة. هذا يسمح باستخدام الفحم الغير مكوك بنسبة من 10 – 120% فى فرن الكوك. هذه التقنية تم استخدامها على نطاق واسع فى اليابان.

إضافة عوامل تكويك: (Coking Agents)

يمكن تحسين القابلية المتدنية للتكويك لبعض أنواع الفحم ضعيف التكويك بإضافة عامل تكويك مثل الأسفلت، القطران..الخ. ولكن وجود الكبريت فى عامل التكويك يكون ضاراً. وهو يسمح باستخدام الفحم الغير قابل للتكويك بنسبة حتى 5% ويناسب الأفران الحالية.

الكوك المشكل : (Formed coke)

يصنع الكوك المشكل من الفحم الغير مكوك ذو الرتبة المتدنية والمحتوى العالى من المواد المتطايرة وذو رقم انتفاخ منخفض. يتم كربنته عند درجة حرارة منخفضة (500°م) لإنتاج تفحم (Char) إما فى الطبقة المميعة أو فى بعض المعوجة حيث يمكن التسخين السريع للشحنة ذات الطحن الدقيق. التفحم الساخن المنتج يتم خلطه إما مع حوالى 20% من فحم التكويك أو مع القار أو مع خليط من تلك والتشكيل بالضغط إلى الطوب ذو الشكل والحجم المناسب. هذا الطوب يتم تسخينه لكربنة مادة الرباط (القار)

ولتماسك وتصلد القار إلى القوة والتفاعلية المناسبة. المنتج النهـائى يـسمى الكـوك المشكل.

نظراً لكونه ذو شكل وحجم قياسى، فإنه يمكن تحقيق التحكم الأفضل نحو سـلوكه فى الفرن العالى ذلك لأن الحجم والتوزيع الحجمى تحدد خواص الحرق للكوك وتؤثر على تدفق المواد خلال الفرن العالى وبالتالى الإنتاجية وكفاءة عملية إنتـاج الحديـد. الكوك المشكل المصنوع من الفحم الغير مكوك ذو الرتبة المتدنية يمكن استخدامه كوك ميتاليرجى مع التحكم المناسب فى النوعية، وبذا تتم المحافظة على الاحتياطى من فحم التكويك.

التبريد الجاف للكوك: (Dry – quenching of coke)

يتم تفريغ الكوك من الفرن عندما يزيد عن 800°م. حوالى 30 – 40% من الطاقة المستنفذة فى صناعة الكوك يتم فقدها كحرارة محسوسة للكوك التالف بينمـا التبريـد بالماء الفينولى (Phenolic water) حيث البخار الناتج لا يمكن استخدامه بسبب طبيعته العدوانية العالية.

التبريد الجاف للكوك يقصد به استعادة الحرارة الملموسة للكوك الساخن، فى هـذه العملية، يتم تدوير غاز خامل (N_2) فى دائرة مغلقة التى تأخذ حرارة الكوك وتولد بخار فى غلاية الفقد الحرارى. لذلك يتم وصول الكوك على 250°م مـن 800°م وأخيـراً التبريد برش الماء.

يمكن توليد 450 كجرام من البخار لكل طن من الكوك منها 50 كجـرام تكـون مطلوبة لتشغيل مروحة تدوير الغاز الخامل والباقى يمكن استخدامه فى مولدات توليـد الطاقة الكهربية.

طبقاً لتقدير آخر، فإنه يمكن توليد البخار بمعدل 55 – 70 طن فى الساعة بضغط من 20 إلى 40 كجرام/ سم^2 عند 280 – 490°م باستخدام حوالى 0.33×10^6 كيلو كالورى/الطن من الحرارة الكامنة للكوك الساخن بما يعطى كفـاءة حتـى 80% لاستعادة الطاقة. وهذا يمثل وفر حوالى 5% من إجمالى استهلاك الطاقة.

ولكن المعدات المستخدمة فى نظام استعادة الحرارة هذا مكلف جداً وكـذلك فـإن مشاكل التآكل للمعدات حاد جداً.

التبريد الخامل يستخدم فى كثير من أفران الكوك فى الخارج وخاصة فى روسـيا واليابان.

التشكيل بالكبس للفحم قبل الشحن : (Stamped charging of coal)

فى شحن الفحم فى أفران الكوك بالجاذبية فإن حبيبات الكوك تكون مفككة. فى الشحن للفحم المكبوس، فإنه يتم أولاً الكبس الميكانيكى ثم الشحن فى أفران الكوك.

شحن الفحم المكبوس هو وسيلة لزيادة الكثافة الحجمية للفحم. الكبس يمكن من استخدام نسبة كبيرة من الفحم دون القياسى للتكويك.

فحم التكويك ذو خواص تلاصق قليلة نسبياً عند كربنته مستقلاً أو فى خليط عند شحنه بطريقة الشحن التقليدية من القمة ينتج كوك ذو نوعية دون المستوى القياسى. كبس الفحم ذو الرتبة العالية، ضعف التميع ينتج أقصى تحسن فى نوعية الكوك. مع هبوط رتبة الفحم، فإن تأثير الكبس على نوعية الكوك يقل. يمكن استخدام من 20 – 30% من الفحم الغير مكوك بعملية الكبس حتى 15% من الفحم الغير مكوك يفشل لإنتاج الكوك المناسب بالشحن العلوى (الجاذبية). الكوك القياسى الميتاليرجى يمكن إنتاجه بعملية الشحن للفحم دون القياسى المكبوس.

استخدام كمية صغيرة من القش فى طبقات عند إعداد الفحم فى الشحن المكبوس يحقق ثبات للكوك وينتج كوك مكتل.

الكوك المصنع بشحن الفحم المكبوس يكون أكثر تجانساً بالنسبة للتماسك، الشكل، واللمعان. كذلك فإن الكوك أكثر كثافة وأكبر فى الحجم. نظراً لأن حوالى 12 – 16% رطوبة يكون مطلوب لربط الفحم أثناء الكبس، لذلك فإن وقت التكويك يزيد بحوالى 15 – 20% مقارنة بأفران الشحن بالجاذبية بسبب زيادة كمية الشحن والمحتوى من الرطوبة. مقارنة للمعايير فى الشحن العلوى بالجاذبية مقابل الشحن للفحم المكبوس طبقاً للجدول الآتى:

جدول (13/4) مقارنة الشحن المكبوس مقابل الشحن العلوى لأوزان الكوك

المعايير	الشحن العلوى	الشحن المكبوس	ملاحظات
نعومة طحن شحنة الكوك	80% خلال منخل 3 مليمتر	90% خلال منخل 3 مليمتر	يلزم فحم أكثر نعومة
مادة إضافية كمدخلات	–	إضافة الرطوبة لتكون عند 10%	لتحسين الرباط عند الضغط
شحن الفرن	100	130 – 135	الزيادة بنسبة 30 – 35%
زمن الكربنة	100	115 – 120	الزيادة بنسبة 15 – 20%
الزيادة الصافية فى إنتاجية فرن الكوك	–	10 – 12%	لذلك، استهلاك الحرارة النوعية أقل
الزيادة فى إنتاجية فرن الكوك	–	4- 5%	زيادة كبيرة
قوة الكوك بمؤشر M10	13 – 14	9 – 10	تحسن كبير
إمكانية استخدام فحم لغير التكويك	5 %	20 – 25% مع التحسن فى نوعية الكوك	جيد جداً بالنسبة لاحتياطى فحم التكويك
الكثافة الحجمية للفحم	0.75 طن/م3	1 طن/م3	على أساس الجفاف

استخدام الأفران الطويلة :

معظم أفران الكوك فى دول العالم تكون بطول 4.5 – 5 امتار. استخدام أفران أكثر طولاً يزيد من إنتاجية الفرن وبالتالى معدل الإنتاج. فى أماكن كثيرة تم إنشاء وتشغيل أفران بطول 7 أمتار. فى بعض التصميمات الأفران الأكثر طولاً استخدمت المواقد الأفقية (بدلاً من المواقد الرأسية فى الأفران بطول 5 أمتار) لتأكيد تجانس التسخين على طول ارتفاع الفرن.

استعادة المنتجات الجانبية: مختصر لعملية كمثال:

الغاز الذى يأتى إلى الخارج فرن الكوك (الذى هو المادة المتطايرة للفحم) يسمى غاز فرن الكوك. وهو يحتوى كيماويات كثيرة ذات قيمة التى هى منتجات جانبية للكربنة. غاز فرن الكوك يعالج فى وحدة المنتج الجانبى لاستعادة بعض الكيماويات الهامة منه ثم استخدام غاز فرن الكوك كوقود غازى، فى أفران الصلب.

غاز فرن الكوك يخرج عند درجة حرارة 700°م من فرن الكوك. يتم تبريده إلى 80°م بسائل نشادرى (NH_4OH) برش السائل خلال عنق الأوزه (Goose neck). هنا

يتم تكثيف القار من غاز فرن الكوك والذى يتم فصله فى وحدة الفصل. يتم بعد ذلك تبريد الغاز مرة ثانية إلى 30°م فى المبرد الأولى بالماء حيث يتم تكثيف بعض من القار الزائد. الغازات المبردة يتم تمريرها خلال مرسب القار الكهروستاتيكى حيث آخر آثار لبخار القار الموجودة فى الغاز يتم إزالتها. يتكون المرسب الكهروستاتيكى من عدد من الأنابيب الأسطوانية وبداخلها يعلق سلك رفيع مركزياً. الأنابيب تسمى قطب التجميع والسلك يسمى قطب التفريغ (Discharge Electrode). يتم استخدام تيار ثابت عالى الجهد 60000 – 70000 فولت DC عبر القطبين. عند مرور غاز فرن الكوك خلال تلك الأنابيب، فإن القار الموجود فيها يكتسب شحنة سالبة ويتحرك نحو أقطاب التجميع الموجبة الشحنة وبذلك يتم عزله من غاز فرن الكوك. القار يحتوى على الفينول، البنزول، النفتالين..الخ.

الغاز من مرسب القار الاليكتروستاتيكى يذهب إلى وحدة الغاز المستهلك (Exhauster) التى هى نافخ تربينى (Turbo blower) يمتص الغاز من فرن الكوك ويصرفه عند ضغط مرتفع. الغاز المنصرف بهذه الوحدة يتم إعادة تسخينه عند 60°م ويتم دفعه كفقاعات (Bubbled) خلال حامض كبريتيك فى المشبع (Saturator). هنا فى المشبع الأمونيا الموجودة فى غاز فرن الكوك ($15gm/Nm^3$ – 10) تتفاعل مع حامض الكبريتيك مكونة كبريتات الأمونيا الذى هو سماد، حيث يكون التفاعل فى المشبع كالآتى :



$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2 SO_4$$

الغاز من المشبع يدفع نحو المبرد النهائى حيث يتم تبريده إلى 25°م بالماء. يتم معالجة الغاز البارد بغسيل الزيت (Wash oil) فى وحدة غسيل النفتالين حيث تتم إزالة النفتالين الموجود فى غاز فرن الكوك. مع بعض البنزول.

الآن يتم فصل غاز فرن الكوك النظيف هذا إلى ثلاثة مسارات. جزء من غاز فرن الكوك يتم تمريره خلال طبقة من خليط من رماد الحديد ونشارة الخشب، حيث تزال مركبات الكبريت (SO_2 , RHS , H_2S) الموجودة فى الغاز. الغاز المزال منه الكبريت يستخدم فى إزالة السطح المؤكسد للكمر الحديد بالتسخين.

الجزء الثانى من غاز فرن الكوك تتم معالجته فى مجموعة أخرى من المرسبات الكهروستاتيكية المسماه Return Electro-Static tar Precipitotor (RETP). يستخدم هذا الغاز فى تسخين بطارية فرن الكوك. باقى غاز فرن الكوك يستخدم كوقود غازى فى أفران مصنع الصلب مثل فرن إعادة تسخين أحواض النقع (Soaking pits)، غلايات

محطات الطاقة الحرارية، مواقد الفرن العالى، أفران السباكة.. الخ. فى معظم حالات استخدامه يتم خلط غاز فرن الكوك مع غاز الفرن العالى حيث يستخدم خليط الغاز. الزائد من غاز فرن الكوك يمكن وضعه فى خزان الغاز وفى حالة عدم وجوده يتم صرفه فى الجو. مخطط لعملية استعادة المنتجات الجانبية موضح فى الشكل رقم (26).

شكل رقم (26) مخطط لعمليه استعادة المنتجات الثانوية

تقطير قطران الفحم : (Coal Tar Distillation)

قطران الفحم هو سائل ما بين الأسود إلى البنى زيتى ولزج وله رائحة مميزه وينتج عند صناعة الكوك بكربنة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة أو المرتفعة.

قطران الفحم الذى ينتج عند درجة الحرارة المنخفضة لكربنة الفحم (عند 600 – 700°م) يسمى قار الفحم منخفض درجة الحرارة بينما ذلك المنتج عند درجة الحرارة المرتفعة للكربنة (عند 1100 – 1200°م) يسمى قار الفحم مرتفع درجة الحرارة.

كل ما سيتم مناقشته فى البنود التالية يكون حول قار الفحم مرتفع درجة الحرارة بخلاف ما يتم ذكره.

قار الفحم منخفض درجة الحرارة:

إنتاجية بنسبة 10% من الفحم الجاف. لونه بنى زيتى، سائل ذو لزوجة منخفضة جداً، لذلك فإنه يتدفق بسرعة. له طبيعة بارافينية – تحليله الكلى العادى كالآتى:

C = 84% ، H = 8%

S = 0.5% ، N, O = 7.5%

وهو يحتوى القليل جداً من الكربون الحر (3%) .

قار الفحم مرتفع درجة الحرارة :

هو سائل كثيف ذو لزوجة عالية، لونه أسود، ذو طبيعة أروماتية. وهو يحتوى على كمية زائدة من المواد الأروماتية (Aromatics) المفيدة مثل (Pyridine , Benzol, Naphthalene, Phenol) ..الخ. محتواه من الكربون الحر مرتفع (10%) وإنتاجيته منخفضة (3% من الفحم الجاف).

استعادة قار الفحم:

أثناء كربنة الفحم فى المنتج الجانبى لفرن الكوك، يتم فصل أبخرة القار الموجودة فى غاز فرن الكوك بتبريدها بواسطة سائل نشادرى حيث تتكثف. القار المتبقى يتم فصله فى المبرد الأولى ومرسب القار الكهروستاتيكى وبذلك يتم استعادة معظم القار الموجود فى غاز فرن الكوك.

تقطير قار الفحم:

القار يحتوى حوالى 1000 من الكيماويات. لذلك، لاستعادة بعض من هذه الكيماويات ولإنتاج وقود أفضل من القار، فإنه يتم تقطيره. الجزء الرئيسى من القار (والذى تتم استعادته بالتقطير) ومكوناته، وإنتاجيته ومجال الغليان موضح فى الجدول التالى:

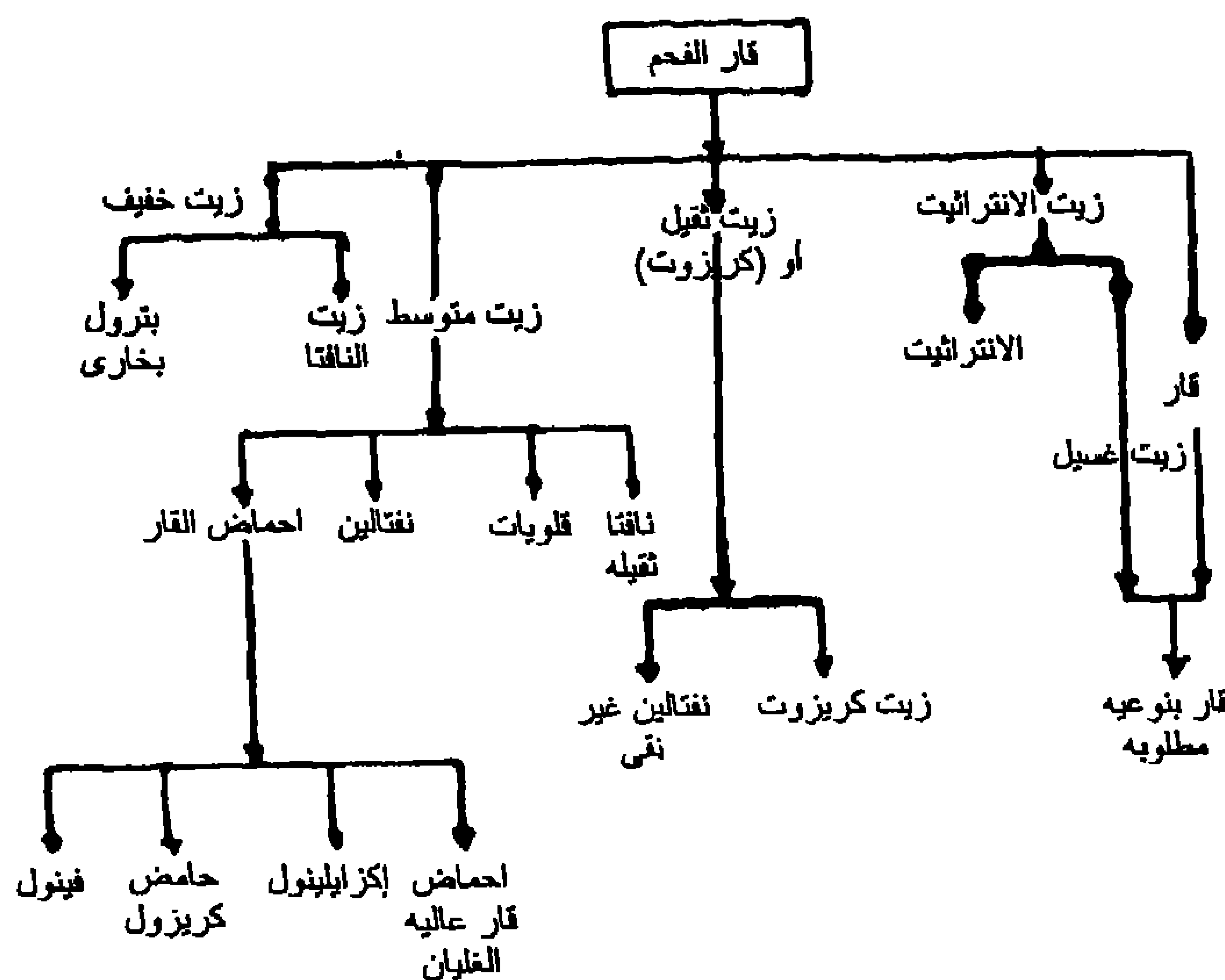
جدول (13/5)

المتقطعات (الأجزاء)	مجال الغليان	الإنتاجية	المكونات الرئيسية لتلك المتقطعات
زيت خفيف	> 170 ْم	2 – 4%	بنزول، نافتا، فينول
زيت متوسط (أوكاربوليك)	170 – 230 ْم	5 – 7%	فينول، أحماض القار، نافتا ثقيلة، نفتالين، بيريدين.
زيت ثقيل (أوكريزوت)	230 – 270 ْم	15 – 25%	نفتالين غير نقى، زيت كريزوت (Creosote)
زيت الأنثراثيت	270 – 350 ْم	14 – 17%	أنثراثين وزيت الغسيل (Wash oil)
قار	متبقى	60 – 70%	ـــــ

مكونات تقطير قار الفحم :

قار أو قطران Pich	64% =
زيت كريزوت (Creosote)	28.3 % =
نفتالين	4.3 % =
فيتول	0.3% =
أنثراثين	0.3% =
بنزول	1% =
زيت خفيف آخر	0.7% =

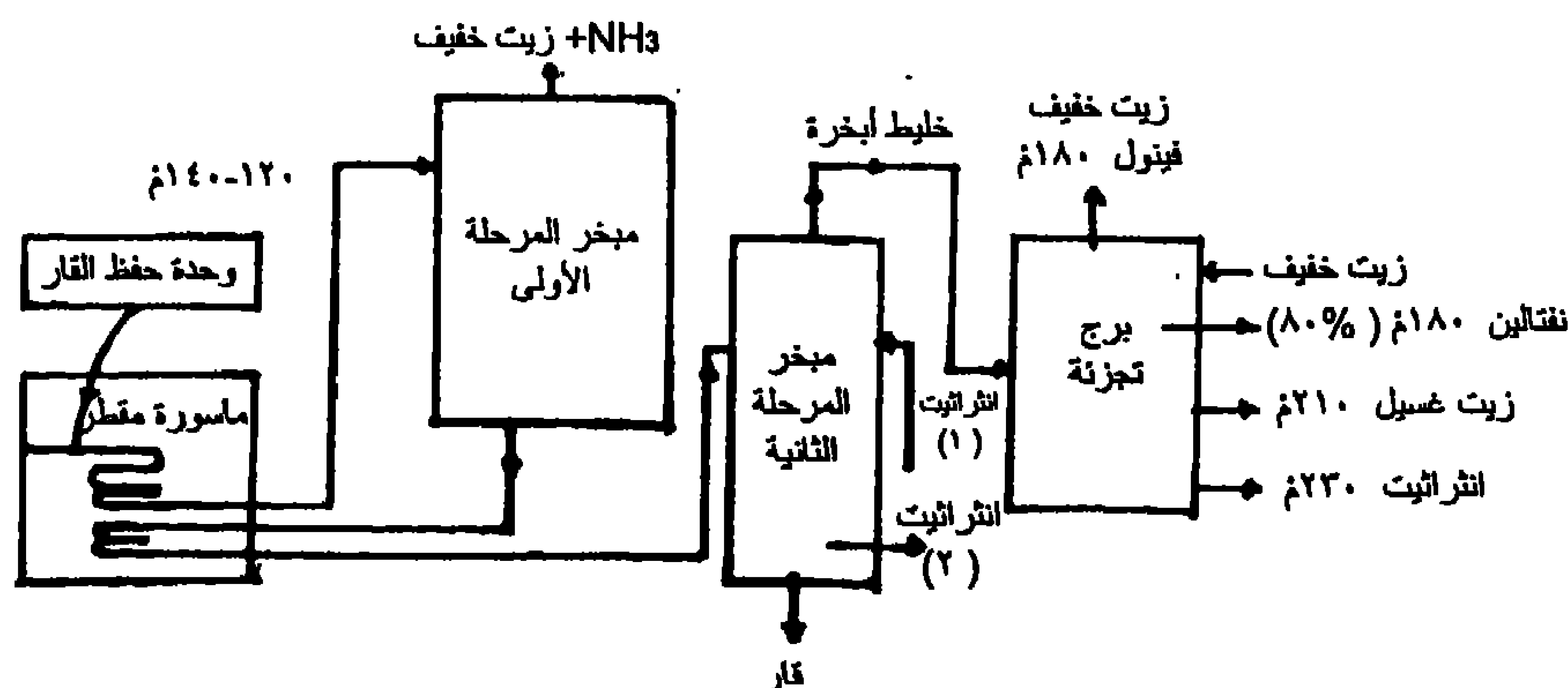
مخطط لاستعادة مختلف الكيماويات والأجزاء من قار الفحم شكل (27)



شكل رقم (27) مخطط لعمليه استعادة الكيماويات من القار

وحدة تقطير قطران الفحم :

قطران الفحم الخام قبل التقطير يتم فصله من جزء السائل النشادرى. التآكل في قطرات قطران القار يرجع إلى كلوريد الأمونيوم الموجود فى خام قطران الفحم الذى يعمل مع المركبات سريعة الذوبان فى الصودا الكاوية المائية. لتقليل وخفض تأثير التآكل، يتم إضافة 8% من محلول الصودا إلى قار الفحم، وذلك قبل إدخاله إلى أنبوب التقطير. يتم تسخين القار من خزان الحفظ حتى 120 - 140°م فى المرحلة الأولى فى أنبوب التقطير. بعد إزالة الماء من هذا القار فى مبخر (المرحلة الأولى) فإنه يعود ثانياً إلى المرحلة الثانية لأنبوب التقطير للتسخين ولإزالة المياه حتى 380- 410°م (طبقاً لكمية الزفت أو القار Pich المطلوب إنتاجها). من سخان أنبوب المقطر للمرحلة الثانية فإنه يتم تغذية القار الذى تم إزالة الماء منه إلى مبخر آخر حيث يتولد خليط من الأقسام. يتم تغذية البخار المحمص عند قاع مبخر المرحلة الثانية. يتم الحصول على الزفت Pitch الساخن من قاع مبخر المرحلة الثانية ويتم سحب أنثراثيت II من الجنب. يتم استمرار درجة حرارة القمة بواسطة مسترجع واحد الأنثراثيت. أبخرة الأقسام من قمة مبخر المرحلة الثانية يتم تغذيتها إلى برج التكسير (Fractionating colun). يتم إعطاء إمداد من البخار المشبع عند قاع العامود. يتم سحب الانثراثيت من قاع العامود. الأقسام الأخرى وهى زيت الغسل (Wash oil)، الفينول، النفتالين يتم أخذها خلال محابس خروج جانبيه. الأقسام التى أخذت من عامود التكسير تتدفق إلى المبردات الخاصة بكل منها حيث يتم تبريدها إلى 60 – 80°م باستثناء (Anthracenet) فإنه يتم أخذ كل الأقسام إلى أحواض تخزينها. وحدة تقطير القار موضحة في الشكل رقم (28).



شكل رقم (28) وحده تقطير القار

التقنيات المختلفة لاستعادة الزيت الخفيف (البنزول الخام) من غاز فرن الكوك سيتم وصفها كالآتى :

1- استعادة البنزول (Benzol) وهو بنزين خام ذو خصائص مانعة للخبط (الزيت الخفيف) من غاز فرن الكوك:

محتوى الغاز من البنزول الخام هو حوالى 30 جرام/المتر المكعب من الغاز. البنزول الخام يتكون أساساً من البنزين، التولوين، إكزابلين،..الخ. محتوى البنزين حوالى 65-70%. يتم أخذ القسم حتى 180 ْم فى شكل خام البنزول، القسم عند مجال غليان أعلا المعروف المذيب نافتا (النافتا مزيج بترولى درجة غليان بين 90 – 150 ْم). لاستعادة البنزول من غاز فرن الكوك توجد عدة عمليات متاحة وهى:

أ- الامتصاص بزيت غسيل ذو درجة حرارة غليان أعلا.

ب- الادمصاص فى مادة صلبة مسامية.

جـ- الضغط والتبريد للغاز تحت ضغط مرتفع.

عملية استعادة البترول الخام بادمصاص الزيوت إما تحت ضغط عالى أو الجوى تستخدم عموماً فى معظم صناعات الكوك. العملية مبنية على إدمصاص ابخرة البنزول بواسطة الزيت ثم إعادة استخراج الزيت بالتسخين. أما زيت الغسيل المنتج من قار الفحم أو زيت السولار، حيث يستخدم قسم بترولى كعامل امتصاص. زيت الامتصاص الجيد يجب أن يمتص بخار البنزول الموجود بتركيزات صغيرة فى الغاز تماماً ويستخرجها بسهولة عند التسخين. نقطة الغليان للزيت يجب أن تكون أعلا عن تلك للبنزول الخام وذلك لمنع هروب الزيت نحو البنزول الخام.

الآتى هى أدنى متطلبات لازمة فى زيت الامتصاص:

	زيت (Wash oil) الغسيل	زيت السولار
الجاذبية النوعية	1.04 - 1.07	لا تزيد عن 0.89
المحتوى من الماء	لا يزيد عن 0.5%	لايزيد عن 0.2%
نقطة الغليان ْم[5]	230 – 300 ْم أو أكثر	265- 350 ْم أو أعلا قليلا
اللزوجة	لا تزيد عن 3 ْ	لا تزيد عن 1.5 ْم
	تقطير إنجلر عند 25 ْم	تقطير إنجلر عند 50 ْم

أحياناً يتم الامتصاص عند ضغط مرتفع حيث يزداد إتزان التركيز من 1.8% إلى 5% فى السائل. إنتاجية البنزول تزداد واستهلاك البخار يقل. الضغط هو حوالى 5 –

8 جوى. هذه العملية مكلفة بسبب ضغط الغاز والمستخدم لحالات خاصة مثل النقل لمسافات طويلة.

في مثال للعملية المستخدمة، يتم تمرير غاز فرن الكوك (الذى يلزم استعادة البنزول منه) بعد إزالة القار والامونيا.. الخ خلال مغسلة البنزول (Benzol Scrubber). حيث يتم غسيل بخار البنزول بزيت الغسيل الذى يتدفق فى أتجاه معاكس لتدفق الغاز. يتم عندئذ ضخ زيت الغسيل المحمل بالنزول (Benzolized wash oil) لقطاع الاسترجاع حيث خام البترول الممتص فىزيت الغسيل يتم تجريده (Stripped off) بواسطة البخار. خليط البخار – بخار الماء (Steam – Vapour) القادم من قمة عامود التجريد يتم عندئذ تكثيفه وتسييله. يتم عندئذ فصل البنزول والماء إلى طبقتين. يتم صرف الماء وتخزين البنزول الخام للتقطير التالى. الزيت الخالى من البنزول الخارج من القاع يتم تبريده وتخزينه للامداد إلى مغسلة البنزول.

البنزول الذى تم استعادته يحتوى على الكيماويات الثمينة الآتية:

بنزين 60 – 70% ، تولوين 15 – 20%، إكزايلين 5 -10%، مذيب الناقتا، النفثالين..الخ 1-5%.

لاستعادة تلك الكيماويات، يتم تعريض البنزول إلى التقطير فى وحدة تقطير البنزول. نسبة قليلة من البنزول تكون موجودة فى القار الذى تم استعادته منه بتقطيره.

البنزول الخام يحتوى على ملوثات مثل مركبات الكبريت (Thiopene , CS_2, Traces of wash oil, Napthalene, Pyridine, Phenol).. الخ.

مكونات مثالية للبنزول هى بنزين 75%، تولوين 15%، إكزايلين 10%. يتم تعريض البنزول أساساً للتقطير لاستعادة المنتجات الثمينة مثل البنزين، التولوين، والإكزايلين.

القيمة الحرارية الكلية لبنزول المحرك (Motor Benzol) هى 8% أقل من تلك للجازولين (بنزين السيارات) بمتوسط مكونات ولكن كثافته إلى 19% أعلا. وبالتالى، عند الشراء بالحجم (الطريقة العادية) فإن الجازولين يكون أغلا من البنزول على أساس القيمة الحرارية بنسبة 11%.

استخدام كيماويات الفحم :

كيماويات الفحم التى تم استعادتها من غاز فرن الكوك فى وحدة المنتج الجانبى يتم تعريضها لاستخدامات مختلفة. الاستخدامات الهامة للكميات موضحة كالآتى:

* غاز فرن الكوك النظيف:

غاز فرن الكوك النظيف هو وقود لأفران صناعة الصلب أساساً. بجانب أنه مصدراً للهيدروجين (H_2) لإنتاج الامونيا.

* البنزول (Benzol):

البنزول يستخدم كوقود للمحرك، حيث يتم خلطه مع الجازولين (بنزين السيارات) بنسبة 15 – 20% لتوفير معدل تخبيط أفضل للوقود. كذلك يستخدم فى صناعة المادة الفوتوغرافية كمذيب، فى صناعة المطاط، فى صناعة الورنيشات واللاكيهات، وفى أغراض الإضاءة، وفى صناعة السناج (Lamp black) المستخدم فى تصنيع المفرقعات الآمنة. كذلك فإن البنزول هو مصدر للبنزين (C_6H_6)، تولوين والإكزايلين، والذى يتم الحصول عليه بتقطيره وهى كيماويات ثمينة.

* القار Tar :

يستخدم القار فى الآتى:

- فى أغراض إنشاء الطرق.
- كوقود فى الأفران.
- لاستعادة مختلف الكيماويات من خلال تقطيره، فإن خليط الزفت pitch , Creosote (الكيريوزوت) المنتج هو الوقود المستخدم فى الفرن الدوار لتحميص الجير والدولومايت. ينتج منه درجات مختلفة من وقود قار الفحم.

* زفت الفحم (Pitch):

يستخدم كوقود فى الأفران. هذا الزفت شبه الصلب يتم خلطه مع الكيريوزوت لتسييله بينما الزفت الصلب (درجة حرارة الليونة أكبر من 100°م) يتم سحقه وحرقه فى الفرن.

* لعمل أقطاب الكربون.
* فى إنشاءات الطرق.

* كيريوزوت (Creosote) :

يستخدم كوقود بعد خلطه مع الزفت (Pitch). ويسمى الوقود (PCM) Mixture creosote – Pich أو (CIF200).

- لمقاومة الرطوبة لنقع الخشب تحت ضغط، مثل فلنكات السكك الحديدية، الكمرات الساندة ..الخ.
- فى صناعة الخشب الأبلكاش (Plywood) تضاف (Sunmica) ليكتسب خواص مقاومة الرطوبة.
- كذلك لحفظ الأخشاب (بتغطيتها) ضد الفطريات، السوس..الخ.

* **الفينول : (Phenol)** ويستخدم فى الآتى :

- يستخدم الفينول فى صناعة مادة البلاستك الفينول فورمالدهايد والذى يسمى كذلك الباكالايت ويستخدم كمادة عزل كهربى.
- فى صناعة العطور، ملدنات الكيماويات الفوتوغرافية، المنظفات، وكعامل مساعد فى دباغة الجلود.. الخ.
- فى صناعة المستحضرات الدوائية مثل الأسبرين، الميثيل ساليسيليت.
- فى صناعة العديد من الكيماويات مثل حامض السليسيليك الذى يستخدم فى صناعة الأدوية، الصبغات وحامض البيكريك الذى يستخدم فى صناعة المفرقعات.
- فى صناعة حامض أديبيك (Adipic Acid) المستخدم فى صناعة النايلون.
- فى صناعة الراتنجات الفينولية المستخدمة كمواد لصق ومواد حماية للأسطح الخارجية.
- فى صناعة المبيدات الحشرية مثل الفينول (اسمه التجارى)

* **النفتالين: Naphthalene يستخدم فى الآتى :**

- فى صناعة المبيدات الحشرية .. الخ وفى صناعة كرات عتة الملابس.
- فى صناعة بيتانافتول المستخدم فى صناعة الصبغات والمستحضرات الدوائية والعطور.
- فى صناعة فثاليك أنهيدريد المستخدم فى صناعة راتنجات البولى إيستر الغير مشبعة التى منها تصنع الخوذات، البلاستك المقوى، طلاء التغطية للحماية، مواد الالتصاق (Adhesives)، مواد العزل الكهربى..الخ. هذا بجانب أن فثاليك أنهيدريد يستخدم كذلك فى صناعة مواد التليين للبلاستيك ولطاردات الناموس.

- يتم تحويـل النفتـالين إلـى بيتـانفتول (B-Naphtol) وذلـك بمعالجـة (Sulfonation and causticising). بيتانفتول يستخدم كذلك كمضاد للأكسدة للمطاط الصناعى وفى تحضير مساعدات دباغة الجلود.

* بيريدين: (Pyridine)

- يستخدم البيريدين فى فصل مختلف المنتجات الكيماوية (حيث أنه يكـون مزيج ثابت درجة الغليان Azeotropes مع الماء)، فى صناعة مواد التلوين وكذلك فى الأغراض الطبية.

* الأنثراين : Anthracene

يستخدم أساساً فى إنتاج الصبغات.

* البنزين : يستخدم البنزين فى الآتى :

- إنتاج الاستيرين (Styrene) الذى عندما يتبلمر ينتج مركـب بولـستيرين (Plystyrene) الذى هو بلاستك متعدد الاستخدامات.
- صناعة المطاط الصناعى (Styrene butadiene rubber).
- فى صناعة الفينول.
- فى صناعة المبيدات DDT، بنزين هكزاكلورايد (BHC).
- فى صناعة المنظفات: معظم المنظفات هى عبارة عن مادة كيماوية (Alkyl benzene sulphonate) وكذلك (Do-decyl benzene sulfonate).
- فى صناعة النايلون.

* التولوين: (Toluene) يستخدم فى الآتى:

- فى صناعة مواد الفوم مثل البولى يوريثين (Polyurethanes).
- فى صناعة الصبغات، الملينات (Plasticisers)، المستحضرات الدوائيـة، الفينول، حامض البنزويك، Di-rsocynate (المستخدم فى صناعة البـولى يوريثين)، البنزين ..الخ.
- كمذيب ومخفف فى طلاءات التغطية.
- فى صناعة المفرقعات (TNT).

* إكزايلين: (Xylene)

- يستخدم كمذيب للبويات، وفى المستحضرات الدوائية..الخ. يمكن تحويلـه إلى التولوين والبنزين لاستخدامات تالية.

الفصل الرابع عشر

قولبة الوقود

14

قولبة الوقود الصلب :

القولبة تتكون من تسليط الضغط على كتلة من حبيبات بإضافة أو بدون إضافة مادة رباط وتحويلها إلى كتلة متماسكة. هذه المنتجات تسمى القوالب بمادة الرابط أو بدون مادة رباط. القولبة تحول الوقود الصلب متدنى القيمة إلى واحد من أعلا النوعيات. نشارة الخشب، الفحم الخشبى (فحم المستنقعات Peat)، اللجنيت، رماد الفحم..الخ. يمكن تحويلها إلى قوالب بأبعاد مناسبة، والشكل والقوة المناسبة واستخدامها كوقود منزلى أو صناعى.

قولبة اللجنيت:

تستخدم القولبة على نطاق واسع فى حالة اللجنيت. بسبب نوعية البناء الضعيف للجنيت، فإن كميات كبيرة يتم استعادتها فى شكل حبيبات دقيقة (Fines) عند استخراجه من المنجم. هذا بالإضافة إلى القطع الكبيرة تتفكك إلى الدقيقة بعد الجفاف الهوائى. لذلك فإن القولبه تعتبر ضرورة أساسية فى حرق اللجنيت فى الأفران المنزلية وأفران الإشعال الآلى. ولكن احتراق الوقود المطحون كما فى محطات الطاقة الحرارية لا يحتاج إلى هذه الخطوة التحضيرية.

ليست هناك حاجة لمادة رباط عند قولبة اللجنيت ويكفى ضغط منخفض نسبياً للحصول على الاندماج للحبيبات.

قولبة اللجنيت تتضمن طحنه، وتجفيفه وضغطه. تكوين القوالب الجيدة يتطلب أن تكون الحبيبات ذات تجانس معين بالنسبة للحجم والمحتوى المثالى من الرطوبة بحيث أن الحبيبات يمكنها الاقتراب والتلاصق من بعضها والسماح لقوى الالتحام والتماسك (Cohesive forces) لتقوم بدورها وذلك عند تسليط الضغط الخارجى. فى أحد مصانع قولبة اللجنيت، يتم طحن اللجنيت إلى حجم 250 مليمتر فى مطحنة الريشة أو السيف (Blade crusher) وتخزينه فى مخزن الوقود. يتم بعد ذلك طحنه إلى أقل من 50 مليمتر فى مطحنة الدحرجة الأسطوانة (Roller crusher) وأخيراً على أقل من 8 مليمتر فى مطحنة المطرقة (Hammer Mill). اللجنيت المطحون والرطب (الرطوبة

50%) يتم تجفيفه فى مجفف البخار بالأنبوب الدوار إلى محتوى من الرطوبة 10%. التفريغ من المجفف الدوار له حجم حبيبات أقل من 6 مليمتر. قبل عمل التجفيف النهائى، فإنه يحتاج إلى المعالجة المسبقة والتى تشمل الغربلة فى المنخل ثم إعادة تجفيف الجزء الخشن. المادة التى تم معالجتها مسبقاً يتم طحنها إلى اقل من 1 مليمتر فى مطحنة المطرقة ثم يتم تحويلها إلى الطوب بالمروز خلال ضواغط رباعية البثق (Quadruple Extrusion Presses) عند ضغط حوالى 1000 كجرام/ سم^2. لا يتم استخدام مادة لصق ودرجة الحرارة المفضلة للقولبة هى 70 ْم. التبريد للجنيت الجاف يتم أثناء النقل من المجفف إلى الضاغط بواسطة ناقل. درجة الحرارة ترتفع أثناء عملية الضغط. من الضرورى السماح بالتبريد بعد الخروج من الضاغط.

يمكن كربنة طوب اللجنيت عند 650- 700 ْم. وبعد التبريد، يتم غربلة الطوب المكربن فى منخل 10 مليمتر. الأحجام الكبيرة تباع تحت اسم (Leco). والأحجام الصغيرة تستخدم كوقود فى الصناعة.

قولبة الفحم البيتومينى:

الفحم الدقيق (Fine) يتم إنتاجه بكميات كبيرة أثناء عملية استخراجه من المنجم. قبل عملية حرق الوقود المطحون فإن هذا الفحم الدقيق يمكن حرقه فى الأفران فقط بعد القولبة. تستخدم عملية القولبه لدقيق الفحم ذلك لأن الاستخراج الميكانيكى للفحم ينتج عنه دقائق وتقنية حرق الوقود المطحون ليست مناسبة فى الأفران المنزلية وفى الأفران الصغيرة المستخدمة فى الصناعة.

قولبة الفحم البيتومينى بدون مادة رباط تعتبر عملية صعبة حيث يلزم ضغط أعلا وحجم حبيبات أصغر مقارنة بحالة اللجنيت. مادة الرباط المستخدمة يمكن أن تكون قار الفحم، زفت البيتومينى البترولى. العملية كلها تتكون من عمليات التجفيف والطحن للفحم، خلطة مع مادة الرباط، تسخين الخليط، والضغط على قوالب وتبريد القوالب قبل التصرف النهائى. محتوى الفحم الجاف من الرطوبة يظل عند 2 – 4%. عادة يتم طحن القار مع الفحم الجاف. حجم حبيبات الفحم المطحون حوالى 80% أقل من 0.5 مليمتر، 93% أقل من 0.88 مليمتر. محتوى القار حوالى 7–8% من الفحم. درجة حرارة الخليط تظل عند درجات قليلة خلال نقطة الليونة لمادة الرباط قبل التعبئة فى المكبس. ضغط القولبه هو عادة 150 كجرام/سم^2. نوعية القوالب تتوقف على طبيعة الفحم وخواص مادة الرباط والطريقة المحددة التى تمت بها مختلف العمليات.

تم تطوير كثيراً من عمليات القولبة بدون مادة رباط. حيث يؤخذ فى الاعتبار عوامل اقتصادية. تقنية القولبة على الساخن تتكون من التسخين المسبق لخليط الفحم المحتوى على واحد أو أكثر من الفحم اللازن (الذى يتحول إلى الكوك إذا سخن بمعزل عن الهواء Coking coal) إلى درجة حرارة فى المجال البلاستيكى ثم دمج الكتلة. الفحم الذى تم تطرينة "Softened" يعمل كمادة رباط وضغط القولبة المطلوب يكون أقل كثيراً مقارنة بعمليات القولبة الأخرى بدون مادة رباط للفحم البيتومينى.

الكوك المشكل/ كربنة القوالب: (Formed coke /carbonized briquettes)

يتم كربنة قوالب اللجنيت والفحم البيتومينى لإنتاج كتل وقود غير منتجة للدخان وبدائل للكوك الميتاليرجى. صناعة القوالب المكربنة يتطلب مرحلة إضافية فوق وبعد تلك اللازمة لعملية التكويك التقليدية. ومع ذلك، العملية تمكن من إنتاج مادة شبيهة بالكوك (من فحم اللجنيت، دون البيتومينى، البيتومينى الغير مكوك) والذى يسمى الكوك المشكل (Formed coke).

يوجد كثيراً من العمليات لإنتاج القوالب المكربنة. فى أحد المنتجات يتم أولاً إنتاج قوالب للجنيت بدون مادة رباط ثم الكربنة فى وحدة ذات ثلاث غرف للكربنة عند درجة الحرارة المنخفضة. درجة حرارة الكربنة تتراوح ما بين 500°م إلى 850°م طبقاً لاستخدام المنتجات كوقود منزلى أو صناعى. درجة الحرارة العالية تقلل من المواد المتطايرة وتزيد كثيراً من قوة القالب. القوالب المستهدفة فى إنتاج الوقود الميتاليرجى تصنع عند ضغوط مرتفعة والتى قد تصل إلى 2000 كجرام/سم^2 فى ضواغط الدحرجة الحلقية (Ring-roll). القوالب تكون عرضة لتغير الشكل، والتفتت إلى قطع اثناء الكربنة. معدل التسخين أثناء الكربنة هام جداً. فى حالة قوالب الفحم، كمية زفت القار يجب أن لا يتكون زائدة والفحم عالى التكويك يحتاج معالجة مسبقة مثل الأكسدة أو الكربنة الجزئية قبل صناعة قوالب الطوب منه.

تقنية قولبة الطوب تم استخدامها كذلك لإنتاج تكتلات من الوقود مع واحد أو كل من خام الحديد والجير. لمنتجات "Ferrocoke" و "Fluxed coke" تفيد فى عملية إنتاج الحديد.

الباب الثاني

2

الوقود السائل

الفصل الخامس عشر

البتـــــرول

15

أصل ومكونات وتصنيف البترول:

البترول (أو زيت الصخر) هو زيت يوجد طبيعي بلون بنى إلى اسود محتوياً على كثير من الهيدروكربونات ويوجد تحت القشرة الأرضية فى اليابسة أو تحت مياه البحر. يتم الحصول عليه من الأرض إما بالتسرب الطبيعى أو بآبار الحفر إلى أعماق مختلفة. إما أن يتم تدفق زيت البترول إلى الخارج بسبب ضغط الغاز تحت سطح الأرض أو أن يتم بالضخ الميكانيكى فى حالة آبار الحفر.

أصل البترول :

رغم العديد من النظريات التى تشرح تكون البترول، إلا أنه يوجد ثلاث فقط مقبولة وهي:

* **نظرية الكربيد : (Carbide theory)**

طبقاً لهذه النظرية، فإن الهيدروكربونات الموجودة فى البترول قد تكونت نتيجة لفعل الماء أو الكربيدات الغير عضوية. الكربيدات الغير عضوية بالتالى تكونت بتفاعل المعدن والكربون تحت ضغط مرتفع ودرجة حرارة عالية داخل الأرض.

(كربيد الكالسيوم) CaC_2

$Ca + 2C \rightarrow$ ضغط عالى - وحرارة مرتفعة $\rightarrow CaC_2$ (كربيد الكالسيوم)

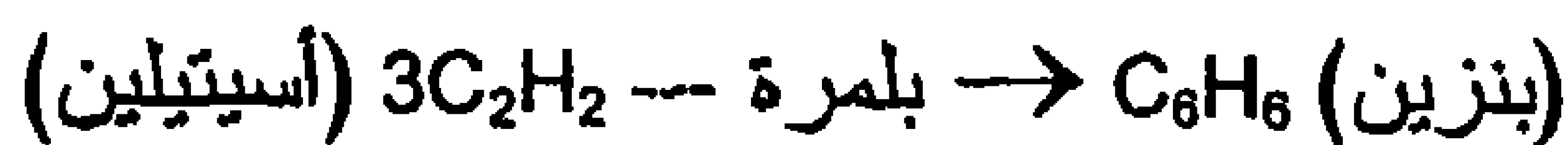
$4\,Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$ (كربيد الألومينوم)

$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca\,(OH)_2 + C_2H_2$ (إيثيلين)

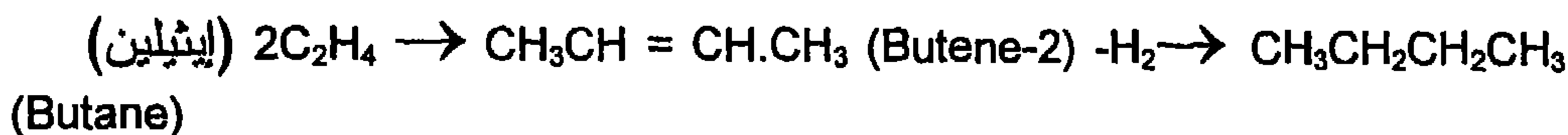
$Al_4C_3 + 12\,H_2O \rightarrow 4Al\,(OH)_3 + 3CH_3$ (ميثان)

تلك الهيدروكربونات المنخفضة يحدث لها عندئذ هدرجة وبلمرة لإنتاج أنواع مختلفة من الهيدروكربونات (Aromatics , Parraffins , cycloparaffins).

(أسيتيلين) $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$ (إيثيلين) $+H_2 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow H_2 \rightarrow C_2H_6$(إيثلين)


(أسيتيلين) $3C_2H_2$ --- بلمرة → C_6H_6 (بنزين)


(إيثيلين) $3\ C_2H_4$ --- بلمرة → C_6H_{12} (سيكلوهزين)


(إيثيلين) $2C_2H_4 \rightarrow CH_3CH = CH.CH_3$ (Butene-2) $-H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$ (Butane)

رغم هذا فإن هذه النظرية قد فشلت فى شرح الحقائق التالية:

- وجود مركبات النيتروجين والكبريت.
- وجود الكلوروفيل، و (Haemin)
- وجود مركبات ذات النشاط البصرى

نظرية إنجلر : (Engler theory)

طبقاً لتلك النظرية، يكون البترول من أصل حيوانى. لقد اقترح إنجلر أن البترول يتكون نتيجة تآكل وتحلل الحيوانات المائية تحت الضغط العالى ودرجة الحرارة المرتفعة. غاز ثانى أكسيد الكبريت المتصاعد من البراكين بجانب قتل الأسماك والكائنات الحيوانية البحرية الأخرى التى تموت بساحل البحر وكذلك الكائنات الحيوانية التى تتجمع بجانب البراكين. بعد مئات السنين، فإن تلك الكائنات الحيوانية تبدأ فى التحلل تحت تأثير الضغط العالى ودرجة الحرارة العالية لتكوين البترول.

نظرية إنجلر تؤيدها الحقائق التالية:

- التحلل التدميرى التجريبى لزيت السمك ودهون بعض الحيوانات المائية الأخرى تحت الضغط العالى ودرجة الحرارة المرتفعة نتج عنه منتج مشابه للبترول الطبيعى.
- وجود الماء شديد الملوحة (Brine) أو مياه البحر مع البترول.
- وجود مركبات النيتروجين والكبريت.
- وجود مركبات ذات نشاط بصرى.
- وجود حفريات (بقايا الحيوانات أو النباتات التى ماتت منذ زمن بعيد) فى منطقة البترول.

رغم ذلك فإن تلك النظرية قد فشلت فى تعليل وجود الكلوروفيل (المادة الخضراء فى النبات) فى البترول. وكذلك لم تشرح وجود رواسب الفحم قريباً من حقول البترول.

النظرية الحديثة :

طبقاً للنظريات الحديثة يعتقد أن البترول قد تكون بتحلل الحيوانات البحرية وكذلك للكائنات النباتية للغابات ما قبل التاريخ أى أنه من أصل حيوانى ومن أصـــل نبـــاتى كذلك. يعتقد أنه بسبب بعض الثورات البركانية، فإنه تم ردم تلك الغابـــات مـــا قبـــل التاريخ والحيوانات البحرية تحت القشرة الأرضية. نتيجة الضغط المرتفـــع ودرجـــة الحرارة العالية لمدة زمنية طويلة داخل الأرض، فإن المادة البيولوجية تحللـــت إلـــى البترول. النظرية الحديثة تشرح وجود الماء المالح (Brine) والفحم قريباً من البترول.

وجود الماء عالى الملوحة تم شرحه على أساس الأصل الحيوانى بينما وجود الفحم تم شرحه على أساس الأصل النباتى. وهى تـــشرح كـــذلك وجـــود مركبـــات S,N، الكلوروفيل والمركبات ذات النشاط البصرى.

مكونات البترول:

المكونات التقليدية للبترول بالوزن هى كالآتى :

كربون = 84 – 87%	هيدروجين = 11 – 15%
كبريت = 0.1 – 3%	نيتروجين = 0.1 – 1.5%
أكسجين = 0.3 – 1.8%	

المكونات الرئيسية للبترول هى الهيدروكربونات وهى:

(parraffins, Naphthenes, Aromatics, olefins-etc)

هذا بجانب كميات صغيرة من مركبات الكبريت والنيتروجين والأكسجين لمكونات وبعض المركبات الغير عضوية والمعادن (آثار من الفاناديوم والبلاتـــين). مركبـــات الكبريت التى وجدت فـــى البتـــرول هـــى كبريتيـــد الهيـــدروجين (H_2S)، مركبـــات Mercaptans, Thiophenes. يوجد الأكسجين فىشكل متحد فى الكحولات، الفينولات، الراتنجات والأحماض العضوية الموجودة فى البترول. مركبات النيتـــروجين تـــشمل Pyroles, quinolines, pyridine ..الخ. المركبات الغير عضوية الموجودة فى البترول هى الأملاح والطفل والرمال..الخ.

الكشف عن التراكمات البترولية:

التراكمات البترولية يتم الكشف عنها إما بالفحص المباشـــر (Visual) أو بـــالطرق الجيوفيزيقية أو الجيولوجية أو الحفر. الفحص المباشر يشمل فحص تسربات البتـــرول عند سطح الأرض.

الطريقة الجيوفيزيقية تشمل قياس الكثافة، اللدونة، والخواص المغناطيسية والكهربية للصخر فى القشرة الأرضية والتى منها يتم رسم الاستنتاج عن وجود تراكمات البترول فى ذلك المكان من عدمه.

الطريقة الجيولوجية تشمل قياس عمر وطبيعة الصخر داخل القشرة الأرضية والذى يعطى فكرة عن تراكمات الزيت.

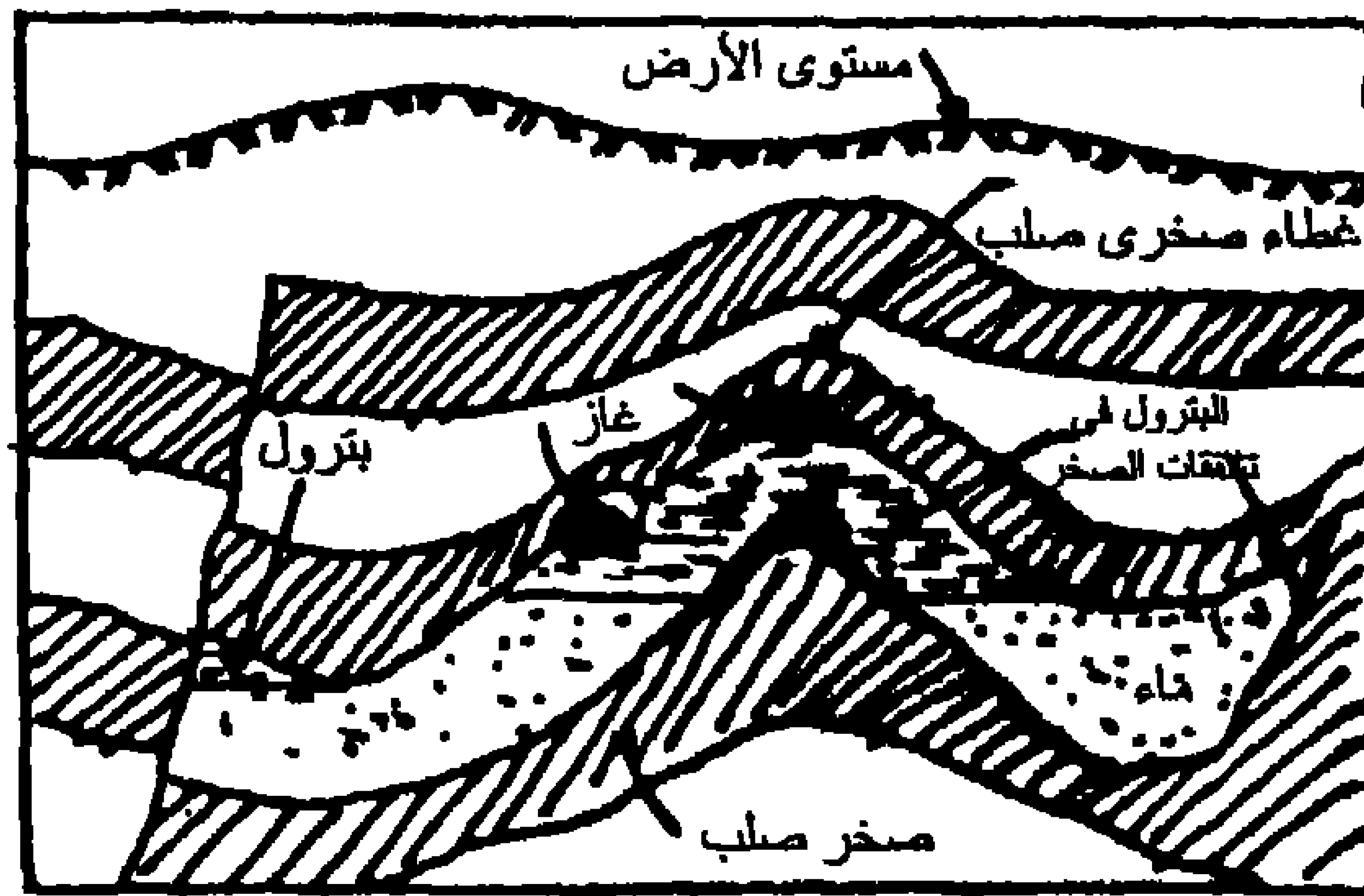
الحفر فى القشرة الأرضية هو الاختبار الأخير عند إثبات التراكمات البترولية بأى من الطرق السابقة.

إنتاج البترول:

غالباً ودائماً ما يوجد البترول مع الغاز الذى يسمى الغاز الطبيعى. بعد الحفر فى القشرة الأرضية فإن كلاً من الغاز الطبيعى وزيت البترول يتدفق إلى أعلا خلال ماسورة تحت ضغط أولى. عند انخفاض ضغط الزيت، فإنه عندئذ يتم سحب تراكمات الزيت إما بالمضخات أو بالضغط الناتج عن حقن الغاز المضغوط أو الماء تحت ضغط مرتفع خلال ماسورة فى ثقب بجانب ماسورة رفع الزيت بحيث يمكن أن يتدفق إلى الخارج.

عند وجود كلاً من الزيت والغاز فى بئر الزيت فإنه يسمى البئر الرطب (Wet well) وإذا كان يحتوى على الغاز فقط فإنه يسمى البئر الجاف (Dry well).

مخطط لتكوين خزان الزيت داخل القشرة الأرضية موضح فى الشكل (29).



شكل رقم (29) تجميع البترول ما بين الماء والصخر الصلب

الطبقة الصخرية العليا الصلبة والسفلى الصلبة، كلاهما غير مسامى لكل من الزيت والغاز. الأبحاث الجيولوجية أوضحت أن البترول لم يتكون فى تلك التجمعات الزيتية (Pools) حيث توجد الآن. تراكمات البترول الخام تكونت قريباً من شواطئ

البحار، ولكن نشاط الماء المحيط أزاح بالتدرج مكان تلك التجمعات الزيتية. بعد فترة من عدة قرون، دفع الزيت خلال طبقات من الصخر المسامى حتى تم احتجازه تحت غطاء من الصخر الصلب. هذا جعل من المستحيل هروب الغاز أو الزيت والماء حافظ على عامود المياه تحت الضغط.

لحفر بئر الزيت فإن نظام الحفر الدوار يستخدم مبدأ الطحن أو القطع باللى (Torsional Grinding or cutting). تجهيزات أو معدات الحفر (Rig) تتكون من أربعة أجزاء رئيسية وهى (أ) مرفاع أو برج الحفر (Derric) وهو منشأ من الصلب طويل ومزود بجهاز الرفع (Hoisting Gear) لرفع وخفض معدة الحفر (ب) عامود الحفر (Drill column) أو الساق (Stem) وهذا يتكون من المقطع الرئيسى لمواسير الصلب (ماسورة الحفر) حيث نهايتها السفلية تكون ماسورة ثقيلة إلى حد ما (جلبة ربط المثقاب بحبل أنابيب الحفر - أو طوق المثقاب Drill collar) التى ترتبط بها لقمة الحفر (Bit) (جـ) آلية الدوران عند الطرف العلوى لعامود الحفر أى عند السطح، ويكون قضيب مفرغ ذو مقطع مربع أو مستطيل (جذع الدوران المضلع فى آلة الحفر Kelly أو Grief stem)، وهذا ينزلق خلال ثقب مربع أو مستطيل فى الماكينة (طبلية الحفر الدوارة Rotary table) التى توفر الحركة الدورانية (د) نظام تدوير الطفلة - عند قمة جذع الدوران المضلع فى آلة الحفر يوجد ما يسمى الدوار (Swivel) الذى خلاله يمر الطفل الرقيق (سائل الحفر) من خرطوم مرن، النصف السفلى للدوار يدور مع جذع الدوران المضلع فى آلة الحفر (Kelly) بينما القمة لا تدور، ومهما يكون الخرطوم المرن متصلاً. الجزء العلوى للدوار يكون متصلاً كذلك بآلية الرفع. آلية الرفع يتم التحكم فيها من رصيف العمل المبنى خلال برج الحفر (Derrick) فوق منسوب سطح الأرض. يتم ضخ الطفلة إلى أسفل ماسورة الحفر خلال ثقوب لقمة الحفر (Bit) وتعود إلى مقطع الطلمبة خلال فاصل محيطى ما بين ماسورة الحفر وحوائط ثقب الحفر.

يلزم دوران كفؤ للطفلة وذلك لسرعة حفر بئر الزيت. سائل الحفر يقوم بأربع مهام رئيسية وهى:

أ- تطويق لقمة الحفر.

ب- دفع تربة التقطيع إلى الخارج.

جـ- تثبيت وحماية حائط الحفر من الانهيار بالضغط الهيدروليكى.

د- اختراق الصخر المسامى لتكوين لحام من طبقة الطفلة ومنع هروب الزيت أو الغاز خلال المسام والشقوق.

طفل الحفر عبارة عن عوالق الطفل الهلامى مع إضافات للتحكم فـى اللزوجـة الحفر الرئيسى (Main boring) يكون بقطر 20 إلى 30سـم والعمق قد يتراوح ما بـين 1.5 – 4.5 كيلو متر. كذلك تم حفر آبار تزيد عن 7.5 كيلو متر كذلك توجـد آبـار ضحلة إلى حد ما. كل البئر يكون مزوداً بقيسون (أى غلاف خارجى) مـن مواسـير الصلب حتى طبقة الإنتاج. هذا يمنع انهيار حوائط ثقب الحفر ويضمن عدم وصـول سوائل غريبة ودخولها إلى البئر. مواسير الصلب تكون معلقة من رأس البئـر حتـى الصخر الحامل للزيت وتزود بمحبس تحكم وماسورة خروج عند رأس البئر.

الطبيعى أن يكون الزيت تحت ضغط فى تراكمات الزيت. مصدر الضغط يمكـن أن يكون كم من الغاز المضغوط فوق الزيت أو كتلة مائية تحت الزيت. هذه الضغوط تسبب تدفق الزيت نحو قدم البئر ثم التوجه إلى أعلا خلال المواسـير نحـو الـسطح (التدفق الطبيعى). عندما يكون ضغط الزيت منخفضاً أو أنه يهبط مع الإنتـاج، فـإن الرفع يتم بدفع غاز ذو الضغط العالى خلال الفاصل المحيطـى مـا بـين القيـسون والماسورة أو بتوفير تجهيزه ضخ مناسبة عند الطرف الـسفلى للأنابيـب (Tabing). طريقة أخرى للاستعادة الثانية للزيت هى بالإفاضة أو الغمر بالماء (Water flooding) حيث يتم الحقن نحو الخزان الصخرى خلال آبار منفصلة على محيط حقل البتـرول. الإنتاج الكلى من كل بئر يتم دفعه خلال مواسير نحو محطة التجميع. الغاز يتم فصلة بتوجيه السائل مقابل عوائق (Baffles) فى أوعية ضغط أسطوانية.

الماء والمواد الصلبة يتم فصلها إما بالترسيب فى خزانات أو بالطرد المركـزى. الغاز يسمى الغاز الطبيعى الرطب، ويتم معالجتـه بعمليـات متعاقبـة (Processed) لاستعادة الجازولين الطبيعى ويرسل الخام (Crude) إلي وحدة التكرير (Refinery).

المعالجة المسبقة لزيت البترول عند حقل البترول وقبل تكريره:

عند خروج كلاً من زيت البترول والغاز من حقل البترول فإنه يتم فصلهما. الغاز الطبيعى يتم ضغطه لتسييله حيث يستخدم كوقود فى الاستخدامات المنزلية للتدفئة وفى الصناعة. زيت البترول يتم تحريره من الماء والرواسب والأملاح الموجودة فيه. ثـم تحريره من الغازات المذابة بعملية تسمى التثبيت (Stabilization). بعد ذلـك يرسـل الزيت إلى وحدة التكرير للفصل إلى مختلف المنتجات البتروليـة أساسـاً بـالتقطير وبالعمليات الإضافية.

خام زيت البترول عند خروجه من البئر يمكن أن يحتوى على ماء حتـى 25%، وأملاح ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$) ..الخ حتى 2000 إلـى 5000 ملجـرام فـى اللتـر

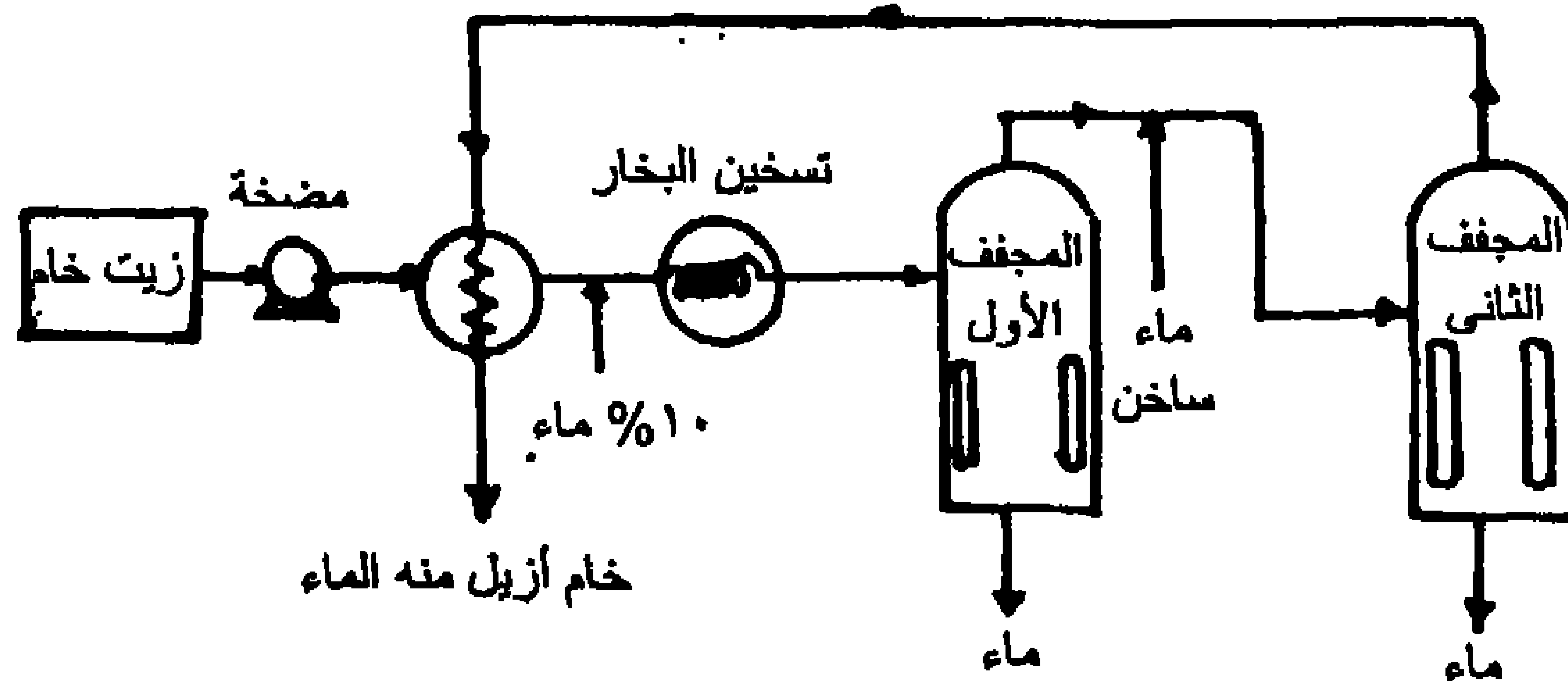
وصوديوم حتى 1 – 1.5%. لتكرير خام زيت البترول فإنه يجب أن يكون محتـوى الأملاح فيه أقل من 50 ملجرام/لتر والماء أقل من 0.3%. زيادة المـــاء فـــى الخـــام تتطلب حرارة زائدة لتكريره (لتقطيره)، زيادة فىتكاليف نقله، ويكون مستحلب الـــذى يمتص مواد مثل الراتنجات (وهذا يتطلب مواد تكسير المستحلب). الملح فـــى الزيـــت الخام يسبب تكوين القشور (Scaling) والتآكل ويعمل على خفــض معامــل الانتقـــال الحرارى أثناء عملية التصنيع. الرواسب الموجودة فى الخام تسبب البرى بالاحتكـــاك وترسيب القشور.

فى الطريقة الميكانيكية تفصل المكونات من الزيت الخام، فإنه يتم تعريضه للطرد المركزى، الترشيح والترسيب بعد التسخين إلى 120– 160°م عند 6-8 ضغط جوى.

فى الطريقة الكيميائية الطبيعية تضاف عوامل تكسير المستحلب. ولكنهـــا مكلفـــة وتسبب تآكل وتكوين حمأة.

فى الطريقة الكهربية لإزالة المياه من الزيت الخام (المستخدمة على نطاق واســـع فى روسيا وأمريكا)، يضاف 10% ماء إلى الخام ثم التسخين قبل المرور خلال مزيل الماء (Dehydrator) الذى له لوحين من المعدن متحدى المركز كأقطاب حيث يتم فيهم تمرير 30000 فولت لفصل الماء من الخام. الشكل (رقم 30) مخطط للإزالة الكهربية للماء من الخام.

فى روسيا تستخدم مزيلات الماء اسطوانية ذات كفاءة فصل عالية.

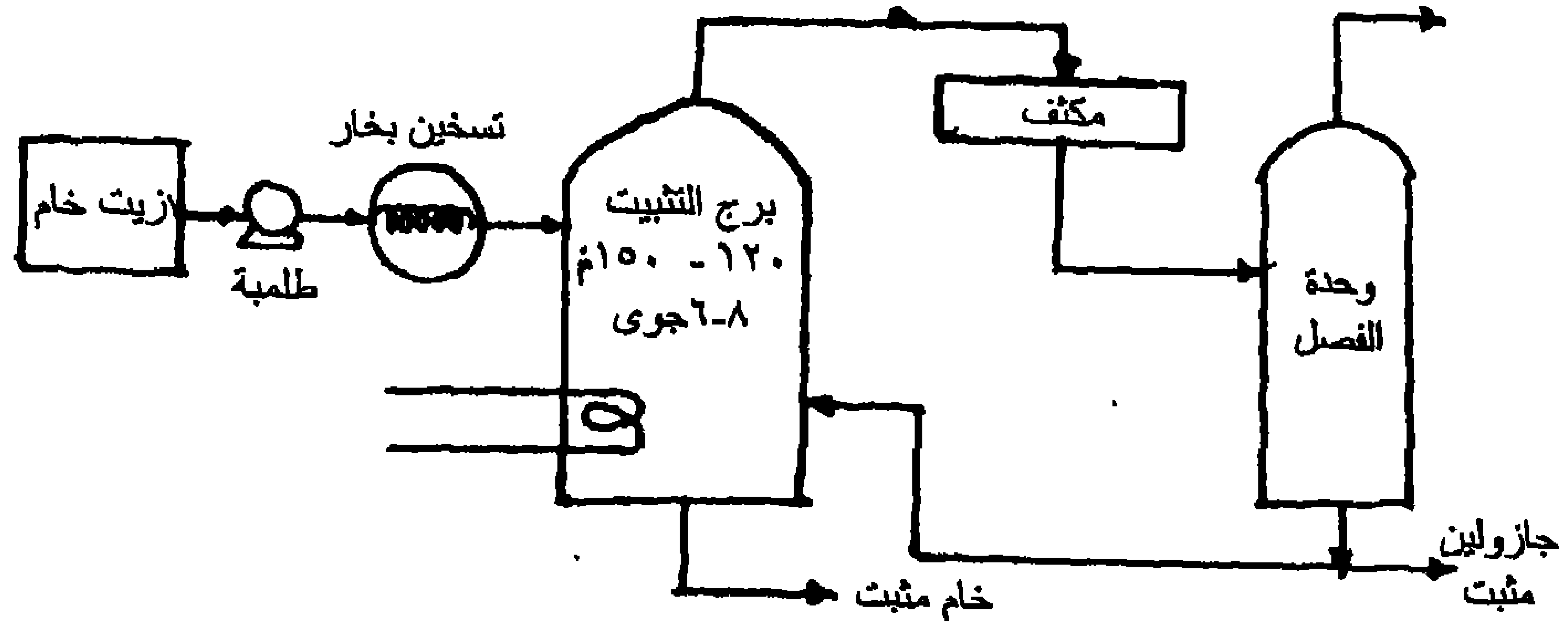


شكل رقم (30) مخطط الإزاله الكهربيه للماء من الزيت الخام

تثبيت الزيت الخام :

إزالة الغازات من الزيت الخام بالتسخين تسمى التثبيـــت (Stabilization). الغـــاز المصاحب للزيت الخام يجب أزالته بتجنب فقد التنفس (Breathing loss) والذى يعنـــى به فقد الجازولين فى حالة عدم إزالة الغاز من الزيت فى مرحلة مـــا قبـــل التقطيـــر.

يحدث فقد التنفس بسبب التغيرات فى الرطوبة العادية للهواء والتغير فى درجة حرارة الليل والنهار أثناء ملء وتفريغ خزانات الخام. فقد التنفس هو حوالى 0.4 – 0.75 كجرام/م3 للخزان فى الشهر. مخطط تثبيت الزيت الخام موضح فى الشكل رقم (31)



شكل رقم (31) تثبيت الزيت الخام

نقل الزيت الخام :

معظم الزيت الخام يتم نقله من حقول الزيت إلى مصانع التكرير بواسطة خطوط المواسير. ولكن يمكن أن يتم نقله بالسكك الحديدية فى عربات الخزانات، وفى المركبات بالخزانات. وفى السفن البحرية حيث تستخدم فى نقل الزيت بين القارات. أرخص طريقة لنقل الزيت والغاز هى خلال خطوط المواسير.

تصنيف البترول :

طبقاً لطبيعة الهيدروكربونات الموجودة يتم تصنيف البترول كالآتى:

1. زيت بترول الخام البارافينى (Paraffinic)
2. زيت بترول الخام النفثينيك (Naphthenic)
3. زيت خام (أروماتيك) أسفلتى (Asphaltic)

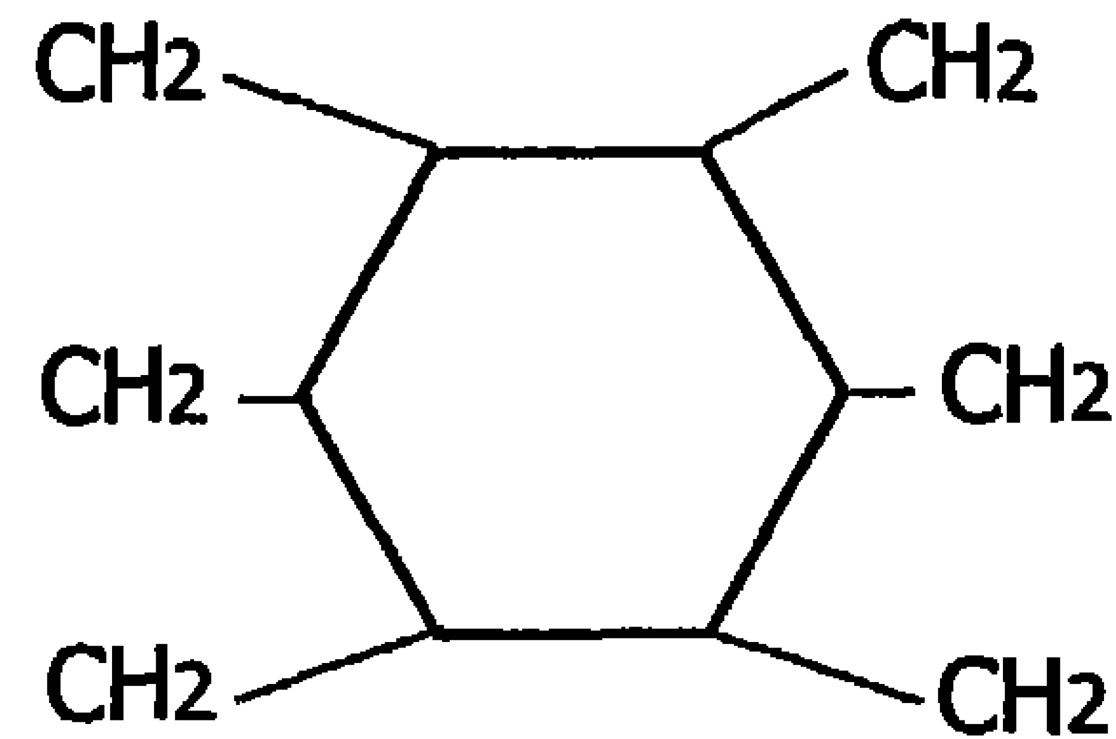
زيت خام مخلوط محتوياً على مكونات بارافينية، نفثينية، أسفلتية.

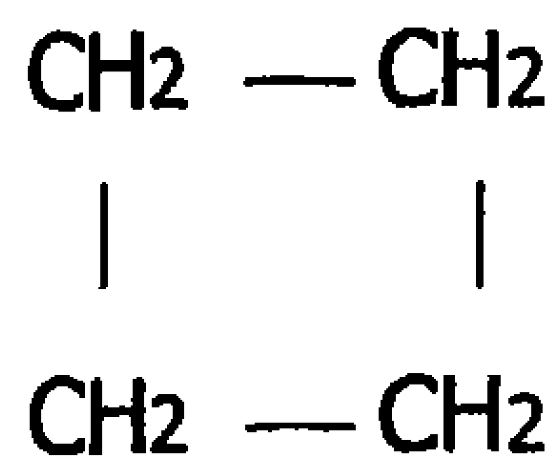
1- **البارافينات (Paraffins):** لها معادلة التركيب الكيماوى (C_nH_{2n+2}) وهى هيدروكربونات مشبعة (حيث n = من 1 إلى 25) مثل الميثان (CH_4)، البروبين (C_3H_8)، البنتين (C_5H_{12})..الخ، عندما تكون n = 1 إلى 5 عندئذ المكونات تكون غازات مثل البيوتين C_4H_{10}، حيث n = 5 إلى 15 تكون المكونات سائلة مثل $C_{10}H_{22}$

(ديكين)، حيث n = 16 وأعلا عندئذ تكون المكونات صلبة/ شبه صلبة مثـــل $C_{17}H_{36}$ (مادة شمعية)

2- **النفثينات (Naphthenes)**: لها معادلة التركيـــب الكيمـــاوى (C_nH_{2n}) وهـــى مركبات حلقية مشبعة. حيث n = 1 إلى 9 مثل

C_4H_8 (سيكلو بيوتين) ، C_6H_{12} (سيكلو هكزين) ..الخ

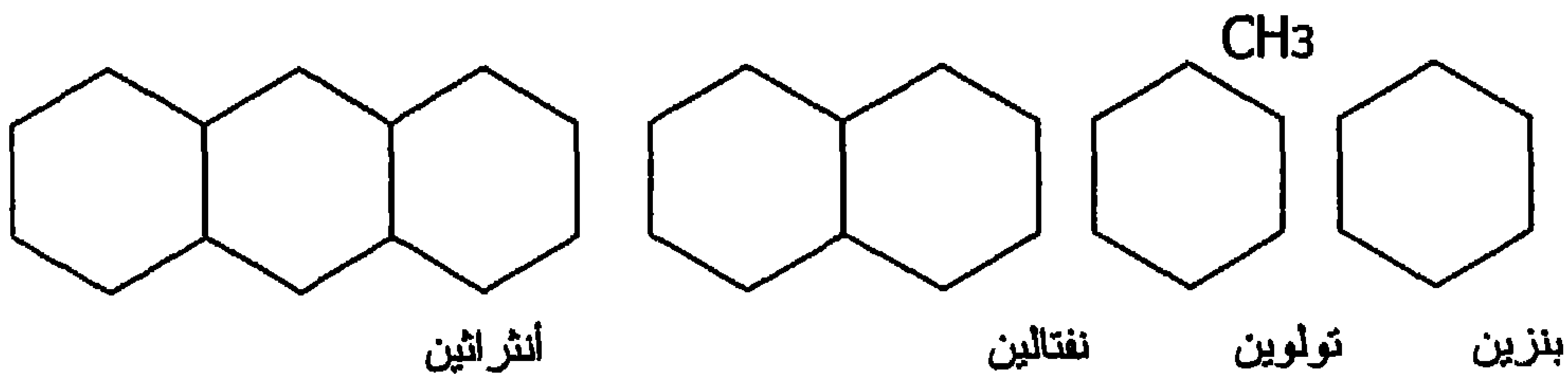




(سيكلوهكزين) سيكلو - بيوتين

مجموعة هيدروكربونات أخرى لها معادلة التركيب الكيماوى العامة (C_nH_{2n}) ولكن السلسلة المستقيمة بدلاً من البناء الحلقى كما فى حالة النفثينات. وتـــسمى الأولـــوفين (Olefins) مثل الإيثيلين (C_2H_4)، البروبيلين (C_3H_8) البيوتيلين (C_4H_8)..الخ

3- الأروماتيك (Aromatics): لها المعادلة العامة للتركيب الكيمـــاوى (C_6H_{2n-6}) ($n \geq 6$) تحتوى على 6 ذرات كربون فى شكل حلقية سداسية وهى مركبات حلقية غير مشبعة مثل.



بنزين تولوين نفتالين أنثراثين

الهيدروكربونات السفلى فى تلك المجموعات هى عموماً غازات، المتوسطة تكون سوائل والعالية تكون صلبة/ أو شبه صلبه.

التقسيم السابق لمجموعة الخام بنى على مبدأ أن طبيعة المتبقى تحدد طبيعة كـــل الخام والذى هو ذو صلاحية محدودة. كذلك فإن تجميع معظم الخام تحت أساس الخلط يعطـــى صـــورة غيـــر تامـــة. هـــذه الاعتبـــارات قـــد أدت إلـــى تطـــوير تقـــسيم (Lane and Garton) الذى هو الأكثر استخداماً والذى فيه يتم استعادة قسمين عـــشوائياً

من الخام على أساس مجال الغليان و (أ) 250- 275ْم عند الضغط الجوى (ب) 275-300ْم عند ضغط 40 مليمتر زئبق. الأول يسمى مصطلح القسم (1) والآخر مصطلح القسم (2). كل قسم ينقسم على البارافين (Paraffin)، متوسط أونفتين (Naphthene) طبقاً للجاذبية النوعية، والخام يقسم على طبيعة مصطلح الأقسام كما هو موضح في الجدول التالى:

جدول (15/1) تقسيم البترول طبقاً لـ : (Lane , Garton)

الدرجة	مصطلح قسم جاذبية نوعية (1)	مصطلح قسم جاذبية نوعية (2)
	15.5°/15.5°C	15.5° / 15.5°C
بارافين (Paraffin)	0.8251 ≥	0.8762 ≥
بارافين – متوسط	0.8251 >	0.8762 – 0.934
بارافين – نفثين	0.8251 >	0.934 >
مادة متوسطة	0.8602 – 0.8251	0.934 –0.8762
متوسط – بارافين	0.8602 – 0.8251	0.8762 ≥
متوسط – نفثين	0.8602 – 0.8251	0.934
نفثين	0.8602 ≤	0.934 ≤
نفثين – بارافين	0.8602 ≤	0.8762 ≥
نفثين – متوسط	0.8602 ≤	0.934 – 0.8762

بإتباع هذا النظام فإن الزيت الخام يسمى الخالى من الشمع (Wax free) أو الحامل للشمع (Wax Bearing) طبقاً لنقطة الندى لمصطلح القسم (2)، إذا كانت أقل أو أكثر من (– 15ْم) على التوالى. لقد وجد (لين وجارتون) أن 85% من الخام المختبر يقع فى ثلاث درجات بسيطة وهى البارافين، الوسيط أو النفثين. كلاً من بارافين – نفثين أو الوسيط نفثين كانت من الخامات التى ليس لها وجود.

تقسيم (لين وجارتون) هو تحسين لتقسيم أربع مجموعات فيما هو معروف أن نوع من الهيدروكاربون قد يسود فى جزء والآخر قد يسود فى جزء آخر. ولكنه يميز طبيعة قسمين فقط بطريقة استخدام بيانات الجاذبية النوعية. يكون من الضرورى دراسات تفصيلية أكثر وذلك للتمييز الكامل للخامات.

خواص الخام البارافينى والأسفلتى:

Characteristics of parffinic and asphaltic crude:

هذين النوعين من الخام ينتجان منتجات ذات مواصفات وخواص وإنتاجية مختلفة.

خواص خام النفثينيك (Naphthenic) هو متوسط ما بين ذلك للبارافين ولخام الأسفلتى.

جدول (15/2) خواص وإنتاجية الخام البرافينى والأسفلتى

الخواص والإنتاجية	الخام البارافينى	الخام الأسفلتى
الكثافة	منخفضة	مرتفعة
إنتاجية الجازولين (بنزين السيارات)	مرتفعة	منخفضة
الرقم الأوكتينى. (نوع) الجازولين	منخفضة	مرتفعة
المحتوى من الكبريت	منخفض	مرتفع
نسبة الهيدروجين / الكربون	مرتفعة	منخفضة
نقطة الدخان (نوعية) للكيروسين	مرتفعة (أفضل)	منخفضة
رقم سيتين (Cetane No.) نوعية الديزل	مرتفعة	منخفضة
نقطة التجمد لزيت الوقود (المازوت)	مرتفعة	منخفضة (أفضل)
إنتاج المزلقات	مرتفع	منخفض
مؤشر اللزوجة لزيت التزليق	مرتفع (أفضل)	منخفض
إنتاجية المادة الشمعية	مرتفع	منخفض
إنتاجية البيتومينى/ الأسفلت	منخفض	مرتفع
الرائحة	حلوة	نفاذة
اللون	خفيف	داكن

مكونات البترول : (Constituents of petroleum)

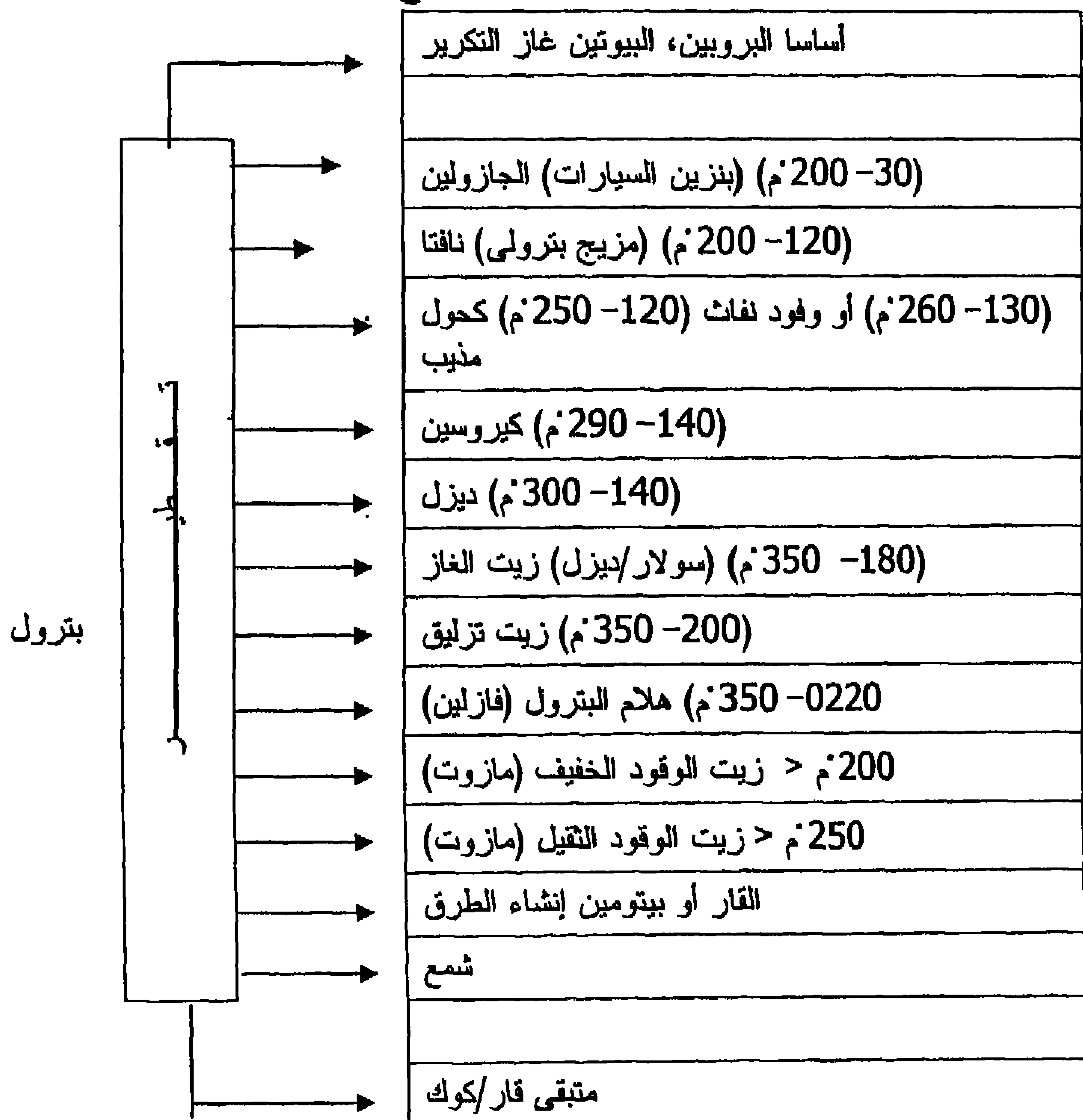
الآتى المكونات التجارية للبترول والتى تم استعادتها بتكريره الذى لـــه مجـــالات مختلفة لنقطة الغليان، موضحة فيما بعد. المنتجات الأخف أى تلك ذات درجة حـــرارة الغليان منخفضة ووزن جزيئى منخفض يتم فصلها من قمـــة بـــرج التقطيـــر بينمـــا المنتجات الثقيلة ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة يتم فصلها عند القاع.

تكرير البترول : (Refining of petroleum)

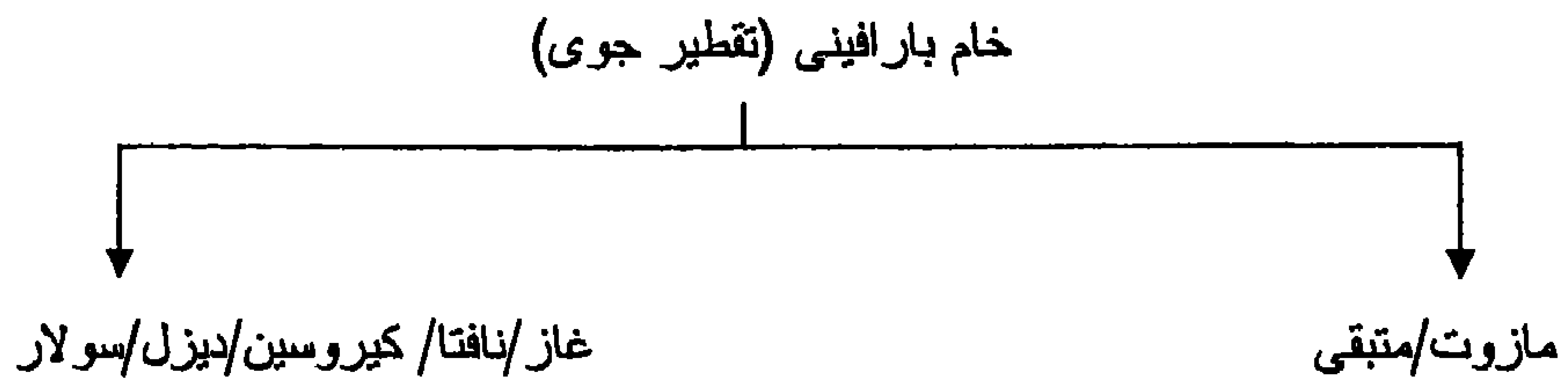
الزيت الخام الذى سبق معالجته يتم تسخينه فى مواسير فى فرن ومرور أبخرتـــه خلال برج تكسير أسطوانى طويل الذى له عدد من الألواح داخله. مع تحرك أبخـــرة البترول إلى أعلا، فإن الأقسام ذات درجة حرارة غليان مرتفعة تتكثف وتـــسقط إلـــى الخلف والأبخرة ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة هى فقط التـــى تتحـــرك نحـــو الصوانى العلوية حيث يحدث تكثف آخر ويسقط إلى الخلف بعض من السائل الزائـــد. مع وصول السائل المكثف حديثاً نحو الألواح (الصوانى) السفلية فإنـــه يـــتم تـــسخينه وتبخره ويتكثف ثانياً على الألواح (الصوانى) العليا. هذه العملية للتكثيـــف والتبخـــر

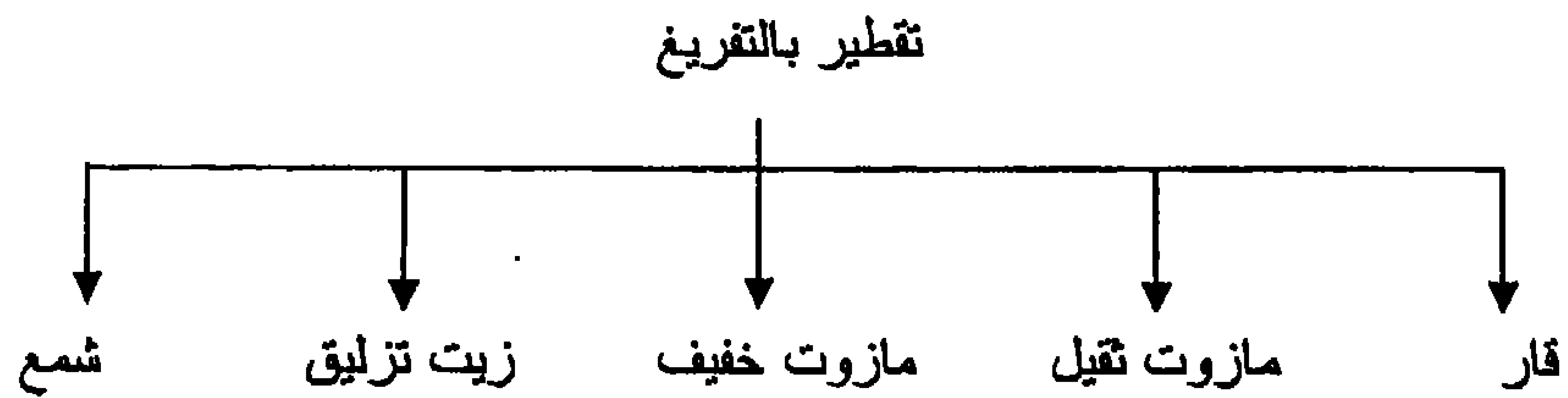
تحدث مرات عديدة مسببه فصل مكونات البترول طبقاً لدرجة حرارة غليانها. لــذلك، فإن الأقسام ذات نقطة غليان مرتفعة تتكثف نحو الجزء السفلى للبرج والأقــسام ذات نقطة الغليان المنخفضة نحو الجزء العلوى.

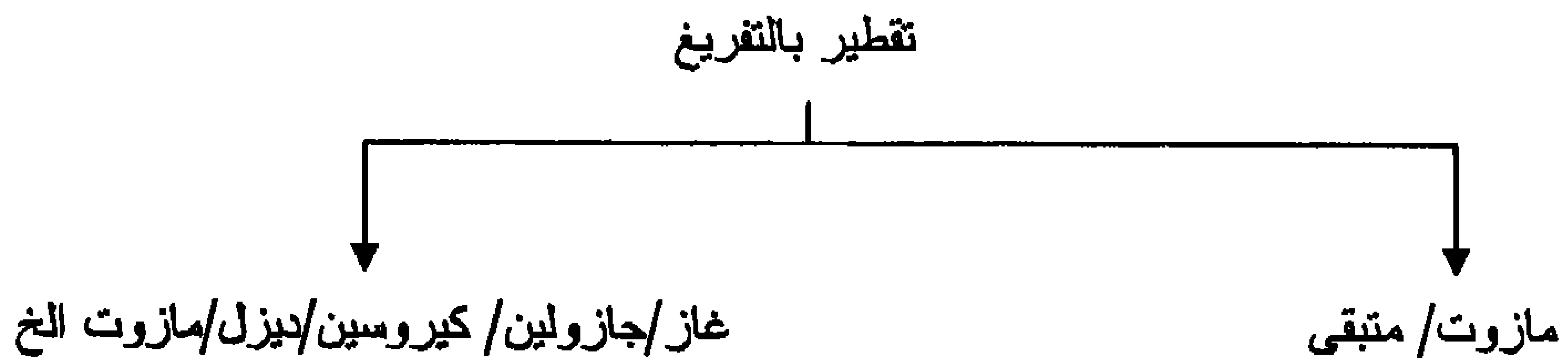
من الطبيعى، كل الخـــام لا يــتم تقطيـــره عنــذ الــضغط الجــوى، وإلا فــإن الهيدروكربونات عالية الغليان سوف تتحلل حرارياً (تتكسر). الزيت الخام الــذى لــم يتبخر والذى يزال فى القاع يتم تقطيره تحت التفريغ (Vacuum)، عند درجة حــرارة منخفضة للحصول على منتجات ذات نقطة غليان أعلاه. أقسام الهيدروكربونات الأثقل يمكن تحويلها إلى منتجات خفيفة أكثر اســتفادة بعمليــات مثــل التكــسير، التهــذيب (Reforming)، خفض اللزوجة (Vis Breaking)..الخ.

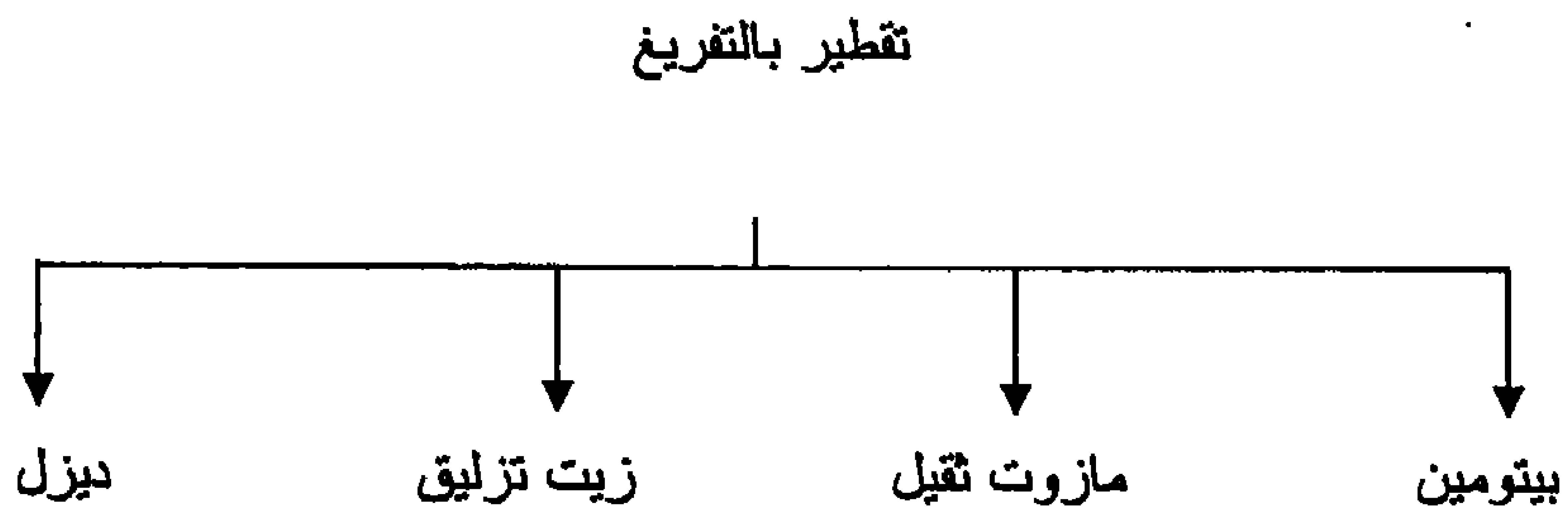


شكل مخطط عام لتقطير البترول فى مصنع التكرير









استخدامات المنتجات البترولية :

غاز البترول المسال :

هو وقود منزلى وصناعى. وهو يسمى كذلك غاز التكرير (Refinery Gas) يـتم تـسييله قبـل الاسـتخدام. وهـو أساسـاً خلـيط مـن البـروبين والبيـوتين (Butane and Propane).

الجازولين : (Gasoline)

وقود للاحتراق بالشرارة لمحركات الاحتراق الداخلى (المحركات / الطائرات) النظافة الجافة للنظافة.

النافتا: (Naphtha)

الاستخدام كمذيب، ترقيق البويه (Paint thinner)، الخلط مع وقود المحرك. أهم استخدام للنافتا هو فى إنتاج (H_2) المستخدم فى صناعة الأسمدة النيتروجينية وذلك بإعادة الصياغة باستخدام البخار (Steam reforming).

وقود النفاث : (Jet fuel)

وقود للطائرات النفاثة، المحركات النفاثة.

الكيروسين :

الإضافة المنزلية ووقود للجرار.

الديزل (Diesel) :

وقود لمحركات الديزل

زيت الغاز Gas oil أو السولار :

يتم تغويزه لإنتاج الوقود الغاز. وهو وقود للفرن الصناعى. وهو يستخدم كذلك كإضافة للمازوت الثقيل.

زيوت التزليق:

تستخدم كمزلقات فى الماكينات والمحركات.

هلام البترول – الفازلين:

الفازلين مزلق ويستخدم كمادة أساسية فى صناعة الشحم.

زيت الوقود الخفيف (المازوت)

يستخدم كوقود فى الفرن الصناعى.

زيت الوقود الثقيل (المازوت)

يستخدم كوقود في الفرن بعد الخلط مع المازوت الخفيف. أو النافتا لخفض اللزوجة وتحسين السيولة وخواص الترزيز. ويتم كذلك تكسيره بإنتاج الجازولين، الديزل، الغاز، المازوت الخفيف..الخ.

البيتومين أو القار:

يستخدم فى إنشاءات الطرق كمادة رباط، كمادة تغطية ضد الرطوبة.

الشمع :

الشمع يستخدم فى صناعة شمع الإضاءة، الصناعات الورقية والكرتون، عيـدان الثقاب، منع الصدأ..الخ.

الزفت / القار المتبقى :

يستخدم فى إنشاءات الطرق وكوقود فى الصناعة وفى صناعة الأقطـاب **مثـال لمنتجات تقطير خام البترول.**

منتجات تقطير الخام هى بالحجم كنسبة مئوية كمثال الآتى :

جازولين	= 18%	نافتا	= 6%
كيروسين	= 10%	ديزل	= 8%
سولار	= 12%	زيت تزليق	= 12%
شمع	= 9%	قار متبقى	= 25%

هذه النسبة من المنتجات تتغير طبقاً لنوع الخام وعمليات التكرير

جدول (15/2) القيمة الحرارية لزيوت الوقود

الوقود	مجال الجاذبية النوعية	القيمة الحرارية كيلو كالورى/كجرام
الزيت الخام	0.97 – 0.8	10835 – 10165
الجازولين	0.78 – 0.7	11390
الكيروسين	0.84 – 0.78	11000
زيت الديزل	0.92 – 0.82	10670
الغاز المسال البترولى	0.577	11775

الفصل السادس عشر

تصنيع الزيت الخام

16

تصنيع الزيت الخام – التقطير :

عملية التقطير هى الطريقة الأكثر استخداماً لفصل مكونات البترول الخام إلى مركبات أو مجموعات من المركبات لها استخدامات صناعية.

يتكون الزيت الخام من خليط معقد من الهيدروكربونات ذات الاختلاف الكبير فى درجات حرارة غليانها. يتم التقطير لفصل الزيت الخام إلى الأقسام الأساسية، جازولين محرك السيارة، الكيروسين، سولار، الديزل. الطريقة التى تخرج بها تلك المركبات مع تقطير الزيت الخام هى كما فى الجدول التالى:

جدول (16/1) مكونات التقطير لزيت البترول الخام

المكونات	مجال درجة حرارة الغليان	الاستخدامات
الغازات	–	الطهى المنزلى، تسخين الأفران فى وحدة التصنيع
الجازولين (بنزين السيارات)	حتى 150°م	وقود للمحرك
الكيروسين	150 – 250°م	للإضاءة وكوقود
زيت السولار/ الديزل	250 – 300°م	زيت الديزل السريع
زيت الديزل /الثقيل	300 – 350°م	زيت الديزل أو القطع
وقود/زيت/ المتخلفات المتبقية	أعلا من 350°م.	وقود للأفران

نسب تلك الأقسام تختلف كثيراً طبقاً لمصدر الزيت الخام ولكن يمكن التعرف على كل قسم طبقاً لدرجة حرارة غليانه.

يتم ضخ الزيت الخام من الحاويات إلى خزانات الزيت الخام حيث يسمح له بالاستقرار والسكون وصرف المياه إلى الخارج. الماء المصاحب للزيت غير مرغوب

فيه بدرجة كبيرة نظراً لأنه يسبب التغيرات المفاجئة فى الضغط فى وحدة التصنيع، ترسيب أملاح على المعدات حيث يتبخر، إذابة الأحماض الضارة وإحداث تلف المعدات عن طريق التآكل.

يتم ضخ الزيت الخام من الخزانات إلى برج التقطير الأولى بواسطة طلمبات الطرد المركزى. الضغط عند تصرف هذه الطلمبات يظل مرتفعاً بما يمكن من دفع الزيت الخام خلال المبادلات الحرارية للتسخين المسبق وفرن التسخين المسبق قبل الدخول إلى برج التقطير.

كل أبخرة الزيت من الأبراج مثل الكيروسين، زيوت الغاز والمتبقى تكون عند درجات حرارة مرتفعة حيث تنقل حرارتها إلى الزيت الخام القادم فى المبادلات الحرارية. وهذا يحقق اقتصاد كبير فى العملية حيث أن تلك الحرارة كان يمكن أن يتم الحصول عليها بحرق الوقود أو الغاز فى حالة عدم إمكان انتقالها من الأبخرة ذات درجة الحرارة العالية. كم كبير من الحرارة إلى الزيت الخام يتم إعطاؤه بزيت أو غاز التكرير فى سخانات أنبوب المقطر. كل سخان له قطاع حمل حرارى (Convection) الذى يتم فيه التسخين التدريجى للزيت بواسطة غاز الوقود وقطاع إشعاعى (Readiant) حيث يتم تعريض الأنابيب لحرارة الإشعاع ووصول الزيت إلى درجة الحرارة المطلوبة. الزيت يتدفق خلال أنابيب مستقيمة متصلة عند نهايتها بامتدادها نحو سخانات الصندوق (Box Heaters).

يتم توفير هواء الحرق بواسطة نافخ (Blower). مدخنة كبيرة تمتص الغازات الساخنة وتصرفها فى الجو. درجة حرارة مخرج السخان تظل عند المستوى المطلوب بتغيير كمية الغاز أو الزيت الذى يحرق كوقود. يتم تنظيم دخول الهواء إلى الفرن بواسطة صمام تنظيم (Damper). الأفران تعمل عند درجة الحرارة التى لا تؤدى إلى تلف البناء من الطوب أو التكوين الزائد للكوك فى الأنابيب. يتم توفير محابس طوارئ لإخراج محتويات أنابيب الفرن بسرعة، وذلك فى حالة استمرار تدفق الزيت لأى سبب. الزيت الراكد فى الأنابيب يتحول إلى الكوك فى حالة عدم قطع مجال التسخين فوراً.

الزيت الخام الذى يتبخر جزئياً يدخل البرج الأول الذى هو برج تقطير تقليدى وله عدد من الألواح (الصوانى). الجازولين والغاز يرتفعان نحو القمة، ويتم تكثيفهما فى المبرد العلوى (Overhead) ثم التدفق نحو التجميع. المكونات الأثقل مثل السولار/الديزل/ المخلفات تسقط نحو قاع البرج. يهدف توفير السائل الكافى للتدفق أسفل البرج، لإحداث التقسيم والتقطير (Fractionation)، فإن جزءاً من السائل المكثف

من خزان التجميع العلوى يتم ضخه ليعود إلى برج التقطير، كارتجاع (Reflux). مع حدود معينة فإن زيادة الارتجاع تكون النوعية أفضل للمنتج العلوى. يستخدم المائع المالح (مياه البحر) لتكثيف الأبخرة العلوية للجازولين والذى يكون بوفرة فى حالة وجود وحدات التكرير على شاطئ البحر. لخفض التآكل بفعل المياه المالحة فإنه يتم استخدام الأنابيب المصنوعة من (Aluminium – brass). فى الأماكن حيث تكون المياه عذبة فإنه تستخدم المكثفات ذات الالتصاق المباشر. وهذا النوع غير مناسب للماء المالح ذلك لأن هذا الأخير لا ينفصل جيداً من الزيت. البرج الأول يعمل تحت ضغط لاستبقاء وإذابة مواد مثل (Butane) الذى يحسن من قيمة عدم الخبط (Antinock) للجازولين.

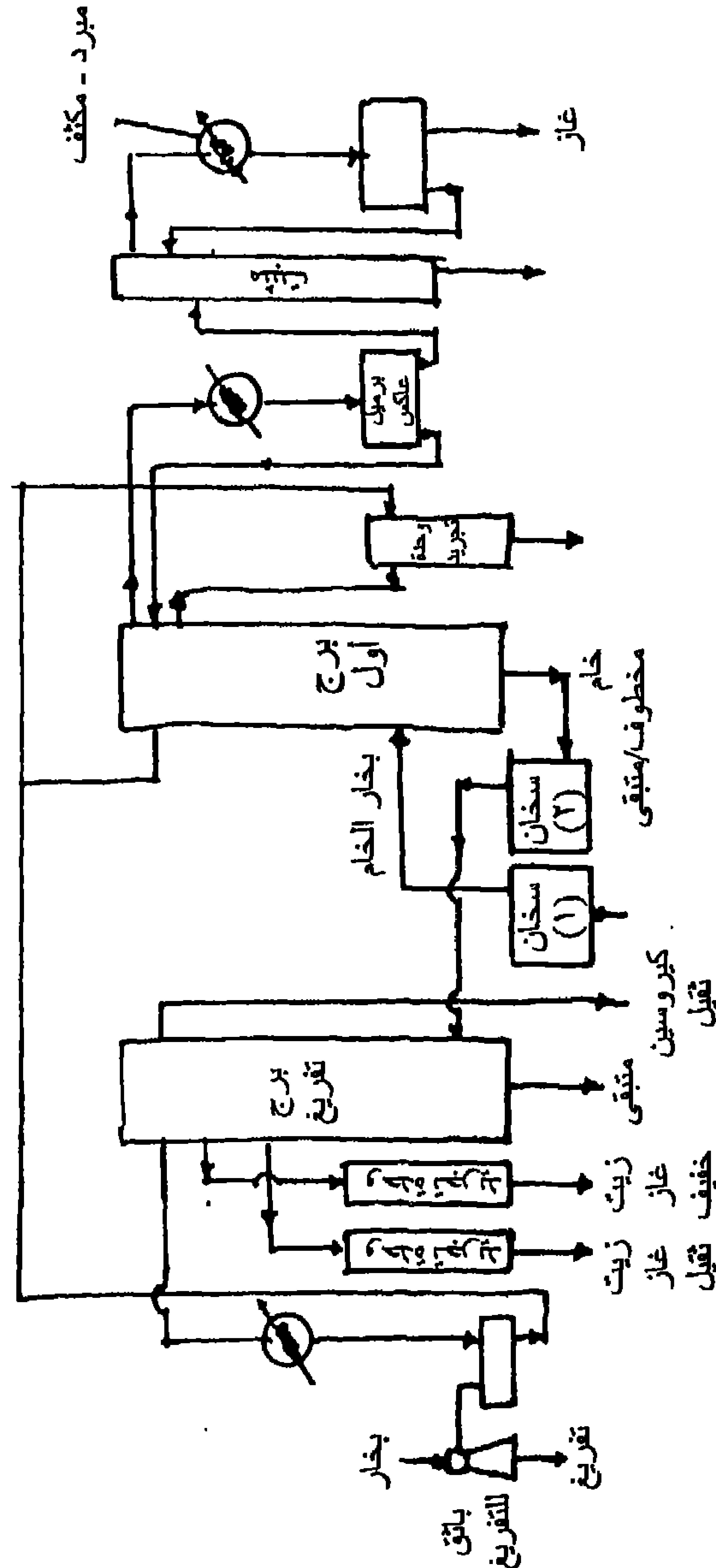
بنزين التقطير الأولى (Straight run gasoline) من البرج الأول يحتوى على مركبات معينة ذات درجة حرارة غليان منخفضة جداً والتى تجعله غير مناسب للتخزين تحت الظروف الجوية. يتم تثبيت الجازولين من خلال تسخينه المسبق وتقطيره تحت ضغط للحصول على منتج له ضغط البخار المطلوب. جزء من الكيروسين يتم سحبه كمنتج جانبى من البرج الأول.

الخام الناقص عند قاع البرج الأول يتكون من الكيروسين، زيوت الغاز (السولار والمازوت) والمخلفات. يتم ضخة خلال فرن نحو البرج الثانى. مكونات الخام الناقص تكون كلها من مواد ذات درجة حرارة غليان مرتفعة وتحتاج إلى درجة حرارة مرتفعة جداً ليمكن تبخير تلك المواد. ولكن درجة الحرارة المرتفعة سوف تتلف نوعية الزيت بالتكسير (Cracking) وسوف تحدث تآكلاً حاداً لمادة البرج نفسه. لذلك فإنه يتم خفض درجة حرارة الغليان باستخدام التفريغ (Vacuum) للبرج بواسطة باثقات البخار النفاثة (Steam Jet Ejectors). العمل عند 300 مليمتر زئبق مطلق يخفض درجة حرارة الغليان بما يبخر كل الزيوت بسخان ذو درجة حرارة مخرج 320°م تقريباً.

الكيروسين، زيوت الغاز الخفيف والثقيل (سولار وديزل) يتم سحبها إلى الخارج من مجارى جانبية. السائلان الآخران يحتويان بعضاً من المواد ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة والتى تقلل من نقطة الاشتعال (Flash point) بما يجعل تخزينهما غير آمن. يتم توجيهما نحو أبراج تسمى (Stripers) أى أبراج التجريد حيث تستخدم حرارة البخار أو الزيت لطرد المادة الخفيفة. البخار يقلل الضغط الجزئى لبخار الزيت ويسبب الطرد للمكونات ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة.

المتبقى من البرج الثانى يتم ضخه بعيداً للتخزين أو إلى وحدة تحضير التغذية حيث ينفصل إلى الأسفلت لصناعة البيتومين والمقطرات الشمعية لتغذية وحدة التكسير بالتحفيز (Catalytic cracker).

نموذج لعملية التقطير فى مصنع التكرير للخام موضح فى الشكل رقم (32)



شكل رقم (32) مخطط لوحدة تكرير الزيت بالتقطير

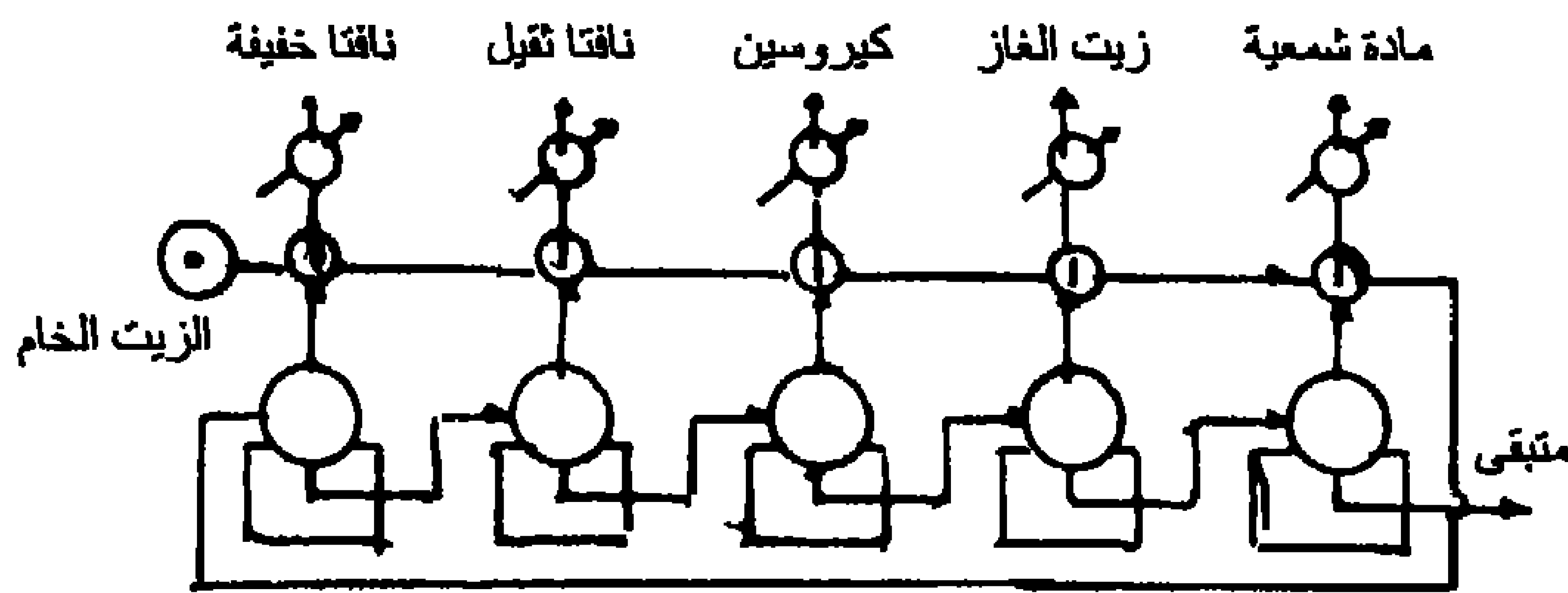
النظم المختلفة لتقطير الخام :

يوجد أربع طرق لتقطير زيت البترول الخام وهى:

1. وحدة تقطير شل.
2. وحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة.
3. وحدة التقطير ذات المرحلتين – وحدات الضغط الجوى ووحدات الضغط.
4. وحدة التقطير ذات الثلاث مراحل – الضغط، الجوى، والتفريغ.

1- وحدة تقطير شل (Shell still distillation of crude)

وهذه هى أقدم طريقة لتقطير الخام وهى ملغاة. وفيها يتم التقطير فى بطارية من مقطرات شل كما هو موضح فى الشكل رقم (33)



شكل رقم (33) بطاريه تقطير لشركة شل

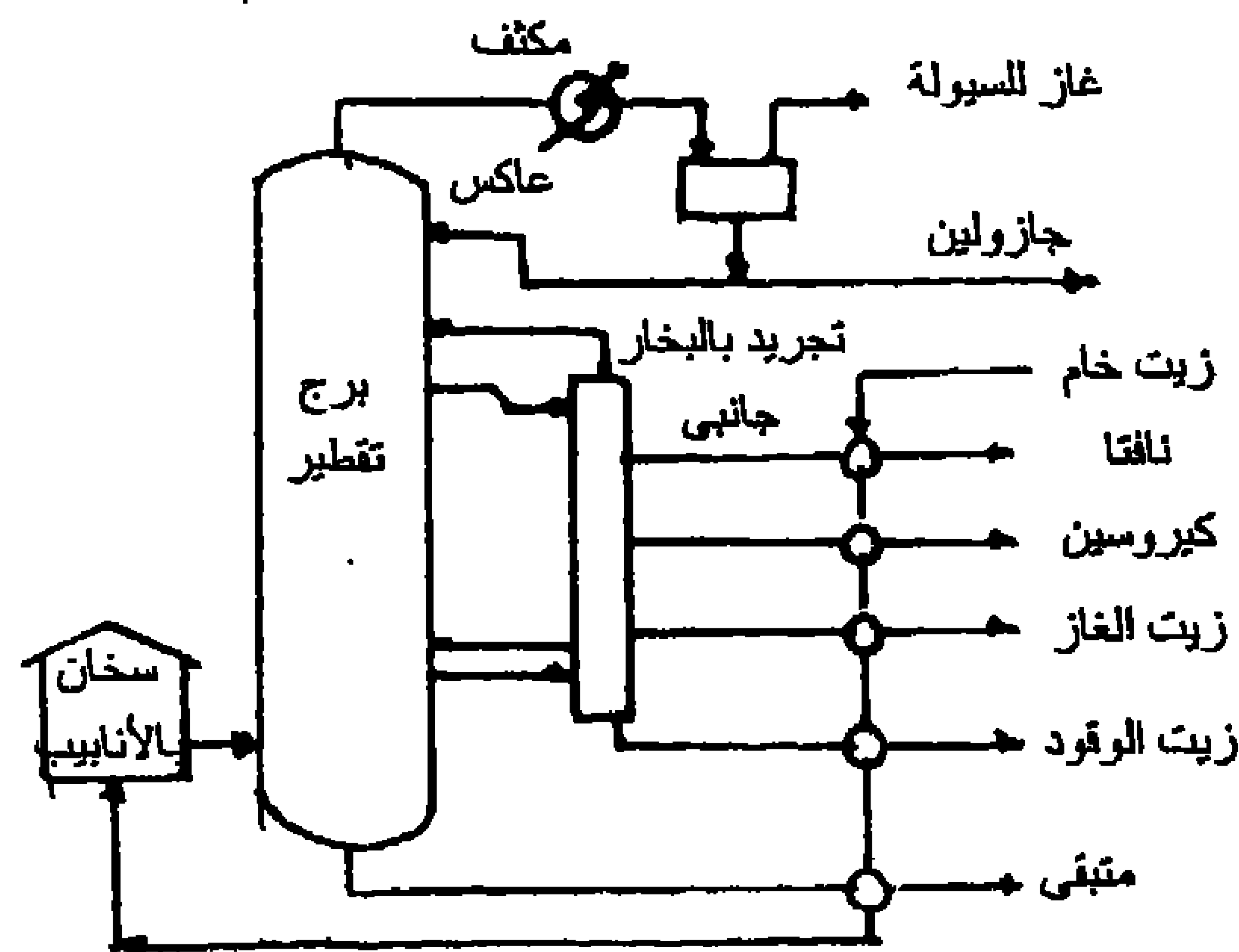
يتم دفع الخام السابق تسخينه باستمرار نحو مقطرات أفقية أسطوانية والتى يتم تسخينها باللهب من الخارج. المنتج الأخف (الذى له أدنى درجةحرارة غليان ووزن جزيئى) يتم سحبه عند المقطر الأول (أى النافتا الخفيفة) والسائل المتبقى يمر نحو المقطرات التالية حيث يتم تكرار العملية، بالتتالى حيث المنتجات ذات درجة حرارة الغليان الأعلا يتم الحصول عليها فى كل مقطر المزود بأعمة كوب الفقاقيع (Bubble cap) لتحسين فصل المنتجات مع تطابق درجات الغليان.

2- وحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة : (Single stage)

وحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة موضحة فى الشكل (رقم 34). يتم التسخين المسبق للزيت الخام بواسطة التدفقات الخارجة ثم يدخل سخان من نوع الفرن بالتسخين المباشر (ماسورة وحدة التقطير – Pipe still) تنفصل المواد فى برج التقطير طبقاً لدرجة حرارة غليانها، القسم ذو أدنى درجة حرارة غليان يخرج من قمة برج

التقطير. المنتجات المطلوبة يمكن سحبها كتدفقات جانبية عند نقط مناسبة على برج التقطير. يتم بعد ذلك تجزئة التدفقات الجانبية فى أبراج صغيرة تسمى أبراج التجريد (Strippers). الآن، يستخدم البخار لتخليص المنتج من المكونات المتطايرة الزائدة بحيث تكون درجة حرارة الغليان الأولية للمنتجات يمكن ضبطها إلى قيمتها المطلوبة.

ولكن طاقة وحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة فى تصنيع الخام محدودة والتى تتطلب إضافة وحدات ضغط. بالإضافة، فإن المنتجات ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة لا يمكن فصلها نظراً لأن درجة الحرارة المرتفعة يمكن أن ينتج عنها تكسير للمنتجات. لذلك يتم إضافة وحدات تفريغ لإمكان المنتجات ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة أن تتبخر وتنفصل عند درجة حرارة منخفضة. هذا يسمى التقطير الجوى للخام، حيث الضغط فى برج التقطير أعلا قليلاً من الضغط الجوى. شكل رقم (34) يوضح مخطط لوحدة التقطير ذات المرحلة الواحدة.



شكل رقم (34) عمليه التكرير للخام بالمرحله الواحدة

وحدة التقطير ذات المرحلتين :

مخطط التقطير هذا يضمن برج أول الذى يعمل عند حوالى 3 ضغط جوى وبرج أخر يعمل عند ضغط جوى مع مثبت (Stabilizer). هذا المخطط يستخدم عند فصل الخام إلى ستة حتى عشرة منتجات (Cuts) والتى هى منتجات ذات درجات حرارة غليان متقاربة جداً ومتطابقة، يتم سحب من اثنين إلى ثلاثة منتجات جانبية (مثل، جازولين، نافتا) من البرج الأول بينما المنتج العلوى (الغاز) يصبح مغذى إلى المثبت. قاع الأبراج الاولى تصبح مصدر الغذاء للأبراج الثانية التى يتم منها سحب منتجات جانبية مثل الكيروسين، الديزل، السولار..الخ. يتم السحب عند النقط المناسبة بعد

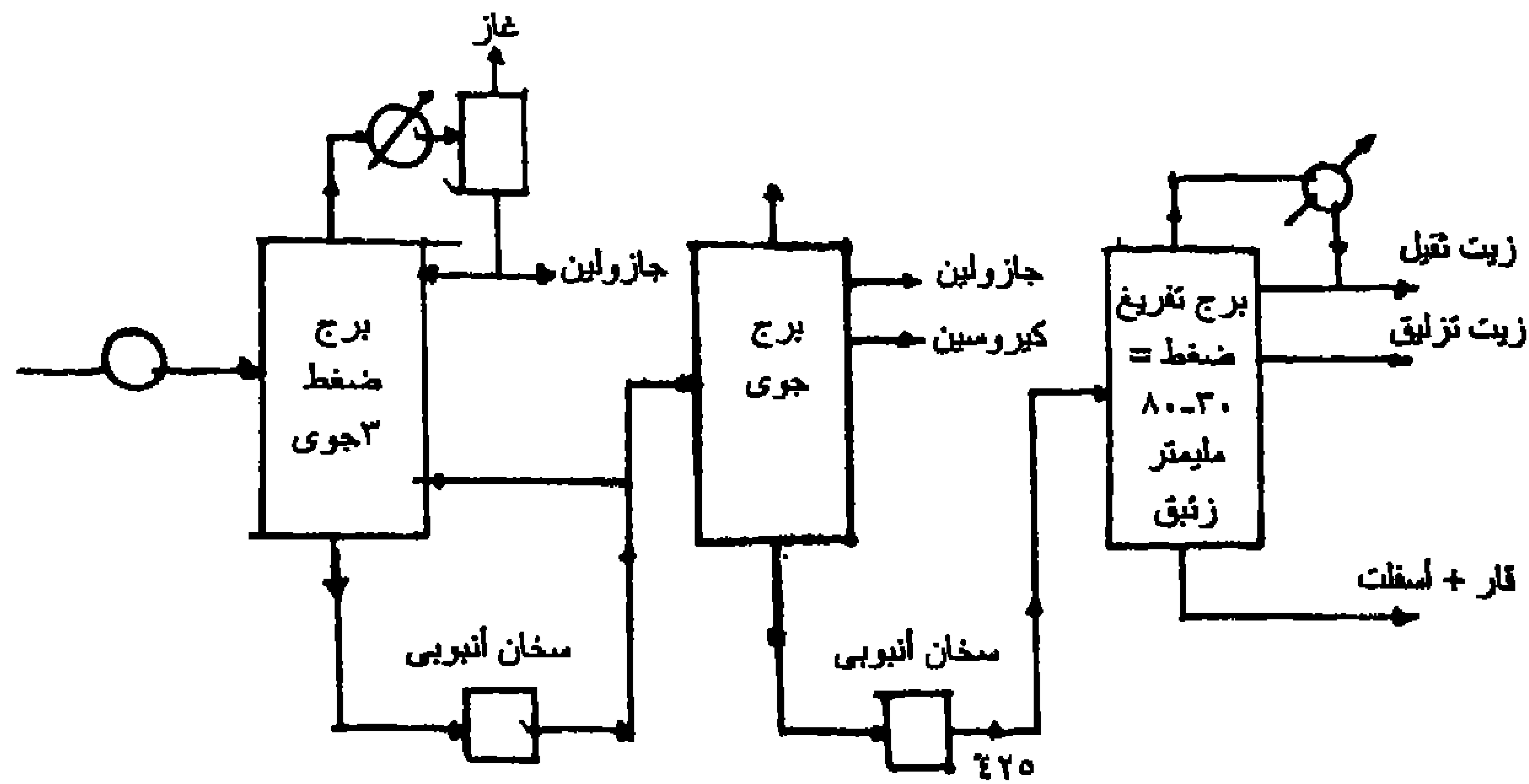
المرور خلال وحدات التجريد (Strippers) لإزالة المكونات الخفيفة. شكل رقم (35) يوضح مخطط تقطير الخام على مرحلتين.

شكل رقم (35) تقطير الخام بالمرحلتين

وحدات التقطير ذات الثلاث مراحل :

هذا النظام يشمل كل الثلاث أى برج الضغط، الجوى والتفريغ. نظراً لأن بعض منتجات الخام لها درجة حرارة غليان مرتفعة جداً أو حساسة للحرارة بحيث أنه لا يمكن تقطيرها عند الضغط الجوى. مثل درجة حرارة الغليان هذه يتم خفضها عند انخفاض الضغط (خلق جو مفرغ)، مثل هذه المواد يتم تقطيرها تحت التفريغ. التقطير بالتفريغ يتم لإنتاج زيوت التزليق، الأسفلت، وكتغذية (خام) لوحدة التكسير بالتحفيز (Catalytic cracking) مثل الديزل. لذلك فإنه يضاف برج تفريغ لوحدة التقطير ذات المرحلتين لإنتاج المنتجات السابقة ذكرها وبهذا تكون الوحدة من ثلاث مراحل.

المتبقى من البرج الجوى يغذى برج التفريغ عند حوالى 425°م حيث يستمر الضغط من 30 – 80 مليمتر زئبق مطلق. قسم زيت الغاز العلوى (السولار) تتم إزالته والتدفقات الجانبية يتم سحبها خلال وحدات التجريد (Strippers) منتجات القاع هى القار أو الأسفلت وحدات تقطير التفريغ تشبه وحدة التقطير الجوى للخام، عدا أن قطرها يكون أكبر بسبب أحجام بخار الخام عند الضغط المنخفض (التفريغ). أعمدة التفريغ بقطر 10متر هى التى فى الاستخدام، باثقات البخار النفاثة أو المكثفات البارومترية هى التى تستخدم لاستمرار التفريغ المطلوب فى برج التفريغ. مخطط لوحدة التقطير ذات الثلاث مراحل فى الشكل رقم (36).



شكل رقم (36) مخطط لتكرير الخام بالثلاث مراحل

وحدات الضغط يمكنها تداول كميات ضخمة من الخام ولكن تكاليف الضخ تكـــون مرتفعة وكذلك مواد الإنشاء.

مخطط تفصيلى لوحدة تصنيع الخام بطاقة 2 مليون طن فى العـــام موضــــح فـــى الشكل (رقم 36) والذى يشمل كل المراحل الثلاث (ضغط، جوى، وتفريغ) للتقطيـــر. تفاصيل البرج تم إيضاحها والمنتجات تم تمييزها بمجالات درجة حرارة غليانها.

تفاصيل البرج (16/2)

البرج	عدد الصوانى	الارتفاع بالمتر	القطر
K1	26	30.3	3.8
K2	38	30.1	5
K3	20	22.5	1.6
K4	-	22.8	8
K5	35	27.8	1.4

جدول (16/3)

درجة حرارة الغليان	المنتجات
120 - 140°م	نافتا
240 - 300°م	زيت الغاز
300 - 320°م	كيروسين
320°م	كيروسين ثقيل
320 - 420°م	زيت غاز ثقيل
420 - 500°م	زيت تزليق
أكبر من 500°م	قار أسفلت

الفصل السابع عشر
التكسير الحرارى والعامل الوسيط (التحفيزى)
Thermal And Catalytic Cracking

17

التكسير :

التكسير يعنى تسخين أقسام البترول ذات درجة حرارة الغليان العالية مثل زيت الوقود الثقيل (السولار/ المازوت) عند درجة حرارة مرتفعة (أعلا من درجة حرارة التحلل) والضغط لإنتاج أقسام أخف ذات درجة حرارة غليان منخفضة. وهى عملية ماصة للحرارة (Endo thermic).

ضرورة التكسير :

متوسط الإنتاج للزيت الخام عند التقطير هو 20 - 25% جازولين، 30-45% زيوت متوسطة (كيروسين، نافتا، ديزل..الخ)، 25-50% مخلفات زيوت الوقود المتبقية. زيادة الطلب على الجازولين ذو النوعية العالية (رقم الأكتين) يزيد عن المتاح بالتقطير فقط. لذلك، فإن تكسير زيوت الوقود الثقيلة (المنتجة من تقطير الخام) يتم أساساً لإنتاج الجازولين. كذلك فإن التكسير يتم لخفض لزوجة زيت الوقود (بخفض اللزوجة)، ولإنتاج الكوك (بالتكويك) ولإنتاج الأولوفينات (Olefins) والتى تعتبر المواد المستخدمة فى الصناعات الكيماوية.

أنواع التكسير:

يوجد نوعين من التكسير وهما الحرارى وباستخدام العامل الوسيط. عند التكسير (أى تكسير الجزئيات الكبيرة إلى جزئيات صغيرة بالتسخين) بدون استخدام عامل وسيط (Catalyst) والذى يزيد من معدل التفاعل. عندئذ يسمى تكسير حرارى.

التكسير فى وجود عامل وسيط يسمى (Catalytic cracking).

التكسير الحرارى:

فى هذه العملية، الوقود يمكن أن يكون (السولار/ الديزل) الخفيف أو الثقيل، المتبقى الجوى أو بالتفريغ يتم تسخينه حتى 450- 750°م عند ضغط يتراوح من 1-70 جوى لإنتاج الغاز، الجازولين، ديزل المتبقى (كوك) ..الخ. الرقم الأوكتينى

للجازولين قد يكون حتى 0.75 الإنتاجية ونوعية المنتجات سوف تتوقف على نوع وقود التغذية ودرجة الحرارة والضغط.

التكسير بتحفيز العامل الوسيط :

هنا يكون الوقود المستهدف تكسيره (قد يكون الكيزوسين، المازوت، السولار زيت التزليق، جوى، تفريغ ومخلفات التكسير ..الخ) يتم تسخينه فى وجود عامل وسيط (مثل البلاتين، النيكل، الحديد، الكروم، السيليكا – ألومينا، كلوريد الألومينوم، حامض الكبريتيك، حامض الفوسفوريك..الخ) عند 350 - 650°م وضغط من 1-15 جوى لإنتاج الغاز، الجازولين، والديزل والمتبقى (Coke).

درجة الحرارة الأعلى تنتج إنتاج أعلا من الجازولين بينما الضغط العالى يقلل من رقم الأكتين للجازولين.

مثال لمنتجات التكسير من متبقى التقطير بالتفريغ للخام:

جازولين = 55% ، ديزل = 20%

سولار = 15% ، كوك = 10%

رقم الأوكتين للجازولين = 92%

مميزات التكسير بالتحفيز مقارنة بالتكسير الحرارى:

- درجة الحرارة والضغط اللازم للتكسير بالعامل الوسيط أقل.
- الإنتاجية ورقم الأوكتين للجازولين المنتج يكون أعلا.
- الجازولين المنتج به كمية أقل من الصمغ والمادة المكونة للصمغ.
- انخفاض المحتوى من الكبريت فى المنتجات.
- زيادة الحساسية للرصاص للجازولين المنتج.

عمليات التكسير الحرارى:

طبقاً للضغط ودرجة الحرارة المستخدمة للتكسير وخصائص التغذية، يوجد العديد من عمليات التكسير الحرارى الذى فيه الإنتاجية للمنتج والخواص مختلفة. الظواهر البارزة لبعض منها كالآتى:

التكسير الحرارى وبالتحفيز عند درجة حرارة منخفضة وضغط مرتفع:

Low Temp And High Press Thermal Catalytic Cracking:

مادة التغذية للتكسير هى المتبقى من وحدة التقطير الجوى. المنتجات غالباً الغاز وزيت الديزل والجازولين. هذه العملية تسمى كذلك خافضة اللزوجة عند التكسير

الحرارى للديزل الثقيل وذلك لخفض لزوجته ليمكن ترزيزه خلال المواقد. هذه العملية تستخدم لتكسير الزيت الثقيل (المازوت)

*** عملية درجة الحرارة العالية والضغط العالى:**

وقود التغذية : السولار: المنتجات أساساً الغاز والجازولين درجة الحرارة 530ْم والضغط 50 – 70 جوى.

وهذه تسمى كذلك عملية التكسير الحرارى للزيت الخفيف. عندما يكون التغذية بالنافتا فإنها تسمى الإصلاح الحرارى (Thermal Reforming).

*** عملية الضغط المنخفض ودرجة الحرارة العالية:**

التغذية – المتبقى من وحدة التقطير الجوى

درجة الحرارة أكبر من 550ْم والضغط 2–5 جوى.

المنتجات: جازولين وغاز غنى بالهيدروكربونات الغير مشبعة (وسيط لصناعة البتروكيماويات).

*** عملية درجة الحرارة المرتفعة والضغط المنخفض:**

هذه تسمى كذلك تحلل حرارى (Pyrolysis). الضغط ودرجة الحرارة المستخدمة هما: واحد جوى، 700ْم. المنتج أساساً غاز غنى بالمواد الأروماتية (Aromatics) والهيدروكربونات الغير مشبعة.

*** التكويك : (Coking)**

مادة التغذية هى متبقى التفريغ. الضغط 2 جوى ودرجة الحرارة 400 – 450ْم.

المنتجات هى غاز، الجازولين (Coker gasoline)، الكوك لصناعة الأقطاب (Electrode) وهو المنتج الرئيسى ومقطرات الكوك.

تفاعلات التكسير الحرارى:

- التحلل أو التكثيف التدميرى.
- الهدرجة وإزالة الهيدروجين.
- البلمرة.
- الحلقية (Cyclisation)

رقم الأوكتين يزداد طبقاً للآتى:



Paraffin → Olefin → Naphthene → iso-paraffin → Aromatic.

هذا يعنى أن المواد الأروماتية لها أعلا رقم أكتين والمواد البارافينية لها أدنى رقم أوكتين. لذلك، فإن تفاعلات التكسير سوف تستهدف إنتاج هيدروكربونات ذات أعلا رقم أوكتين، إذا كان إنتاج الجازولين هو المنتج الرئيسى.

التحلل والتكثيف التدميرى

(Decomposition and destructive condensation)

يحدث التحلل والتكثيف التدميرى للأوليفنز (Olefins) لإنتاج مواد أروماتية (Aromatics) ذات رقم أوكتين عالى كما هو موضح فى الآتى:



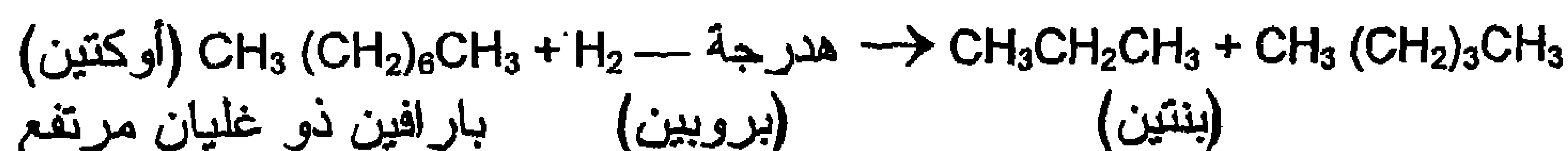
(إيثيلين – أوليفين) $2C_2H_4 \xrightarrow{\text{تحلل}} C_4H_6$ (Butadiene) $+ H_2$



$C_4H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{\text{تكثف}} C_6H_6$ (بنزين – أروماتيك) $+ H_2$

الهدرجة : (Hydrogenation)

التكسير الهيدروجينى (Hydrocracking) للبارافينات (Paraffins) ذات درجة حرارة غليان مرتفعة إلى بارافينات ذات درجة حرارة غليان منخفضة كما هو موضح فى الآتى:



(أوكتين) $CH_3(CH_2)_6CH_3 + H_2 \xrightarrow{\text{هدرجة}} CH_3CH_2CH_3 + CH_3(CH_2)_3CH_3$

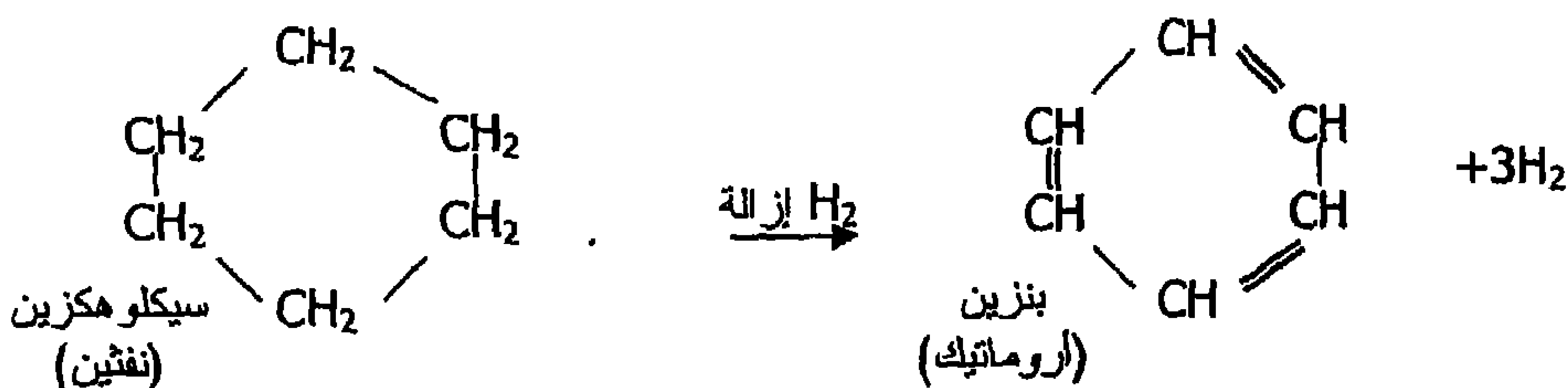
بارافين ذو غليان مرتفع (بروبين) (بنتين)

بارافين ذو غليان منخفض

حيث أن البارافينات ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة لها رقم أوكتين أعلا، فإن الهدرجة (هيدروكراكيج) تحسن من معدل الأوكتين، أى فى نوعية الجازولين.

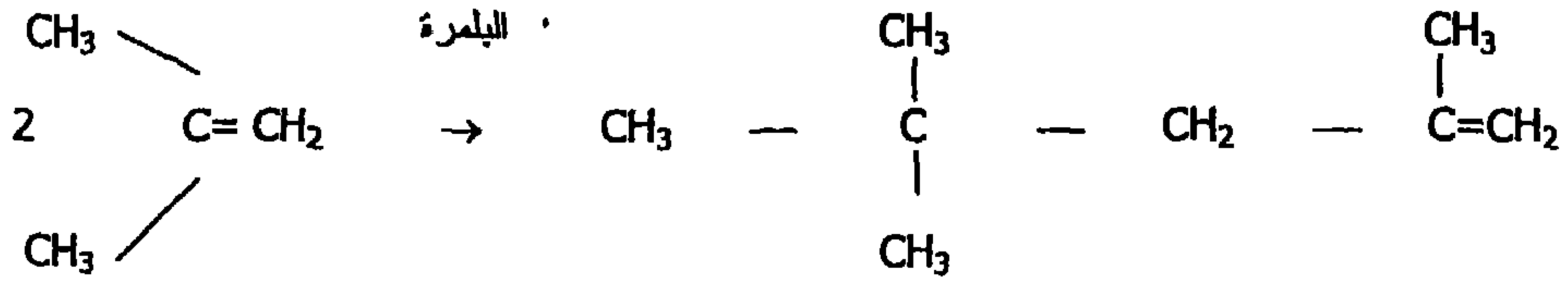
إزالة الهيدروجين : (Dehydrogenation)

إزالة هيدروجين من النفثينز (Naphthenes) إلى الأروماتيك يساعد كذلك فى زيادة رقم الأوكتين لمنتجات التكسير.



البلمرة: (Polymerisation)

البلمرة تحول الأوليفينات C_3 و C_4 إلى داى أوليفينات عالية مثل



الحلقية (جعل المركب حلقياً): (Cyclisation)

التفاعلات التى تحول البارافينات (n-paraffins) إلى أروماتيــك (Aromatics) ذات رقم أوكتين أعلا. هــذا التفاعـــل يـــسمى كـــذلك (Dehydrocyclisation) نظـــراً لأن الهيدروجين منتج مصاحب

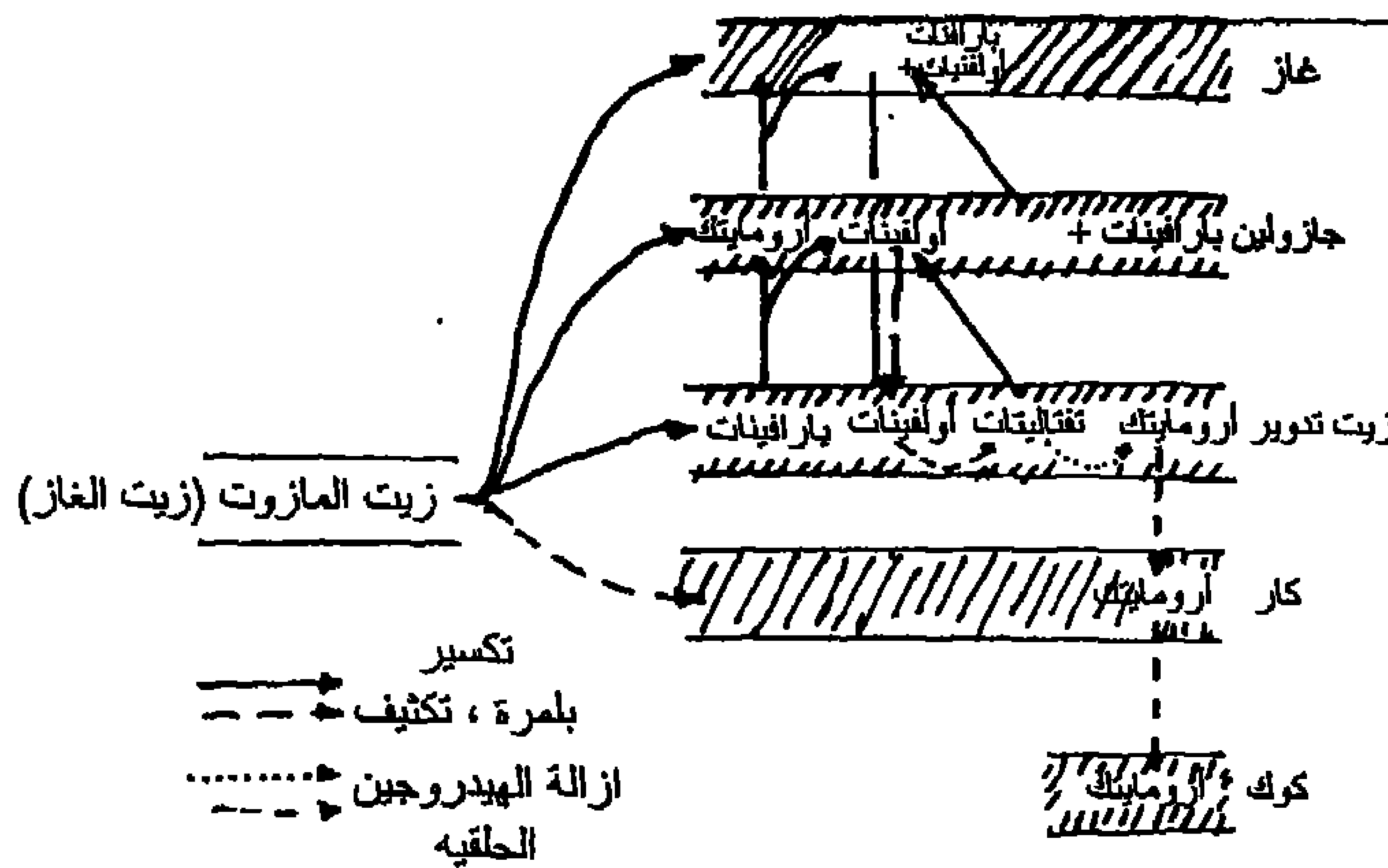


n-heptane (toluene)

(n-Paraffin) Aromatic

تكسير غاز الزيت : (Gas-oil cracking) (السولار/ زيت الديزل)

لتكسير السولار/ زيت الديزل، فإن الإطار العام للتفاعل موضح فى الشكل رقــم (37).



الشكل رقم (37) عمليه التكسير الحرارى

البارفينات تتكسر إلى الأوليفينات وبارافينات أصغر فى مجـــال الغليـــان للغـــاز، الجازولين، السولار/ الديزل. تتكسر سلاسل جانبية مـــن Alkyl Naphthenes، Alkyl Aromatics لإنتاج (Olefins + Naphthenes) وأروماتيك ذو سلاسل جانبية قـــصيرة. المواد الأروماتية تتكثف إلى جزئيات ضـــخمة. كـــل المنتجـــات الأوليـــة باســـتثناء

الأروماتيك تتكسر مع تقدم التفاعل. كذلك الأوليفينات تتبلمر إلى جزئيات كبيرة وتتحول إلى الحلقية (Cyclize) إلى (Naphthenes) متضمنة النفثينات بالتكثيف الحلقى. النفثينات يزال الهيدروجين منها إلى أروماتيك، الأروماتيك الحلقية المكثفة تتكثف إلى جزئيات أكبر ثم إلى الكوك.

التأثيرات الكلية يمكن تلخيصها كالآتى:

- تكسير البارفينات، الألكيل نفثينز، الألكيل·أروماتيك إلى غاز، جازولين، مازوت ثم تكسيره.
- تكسير الجازولين إلى غاز.
- تفاعل الأوليفينز (Olefins) لإنتاج جزئيات كبيرة، متضمنة المواد الأروماتيك ثقيلة النهايات (القار) واحتمال الكوك.
- التكسير التالى للسولار/ الديزل الذى تم تكسيره (Cracked) لإنتاج الجازولين والغاز.

تأثير مختلف المعايير فى التكسير :

1- تأثير درجة الحرارة:

ارتفاع درجة الحرارة يقلل من فترة بقاء الشحنة. التغير القليل فى درجة الحرارة يمكن أن يغير عمق التكسير إلى حد كبير، لذلك فإنه من الضرورى الحصول على درجة حرارة بدقة شديدة. ما بين 450°م إلى 550°م لا يوجد تغير فى نوعية المنتج عند نفس عمق التكسير.

2- تأثير الفترة الزمنية للبقاء: (Residence Time)

فترة البقاء لها تأثير كبير على نوعية المنتجات حيث زيادة الوقت تؤدى إلى زيادة الحدة فى التكسير.

3- تأثير الضغط :

تأثير الضغط محدود فقط بالتفاعلات الثنائية (Secondary Reactions) انخفاض الضغط يساعد على إنتاج الغاز بينما الضغط المرتفع يساعد على التكثيف وزيادة إنتاج القار. أى، عند الضغط المنخفض تكون إنتاجية الهيدروكربونات زائدة. زيادة الضغط يقلل من كمية الهيدروكربونات الغير مشبعة فى الغاز والجازولين. لقد وجد أن زيادة الضغط من 10 إلى 40 جوى تقلل من كمية الهيدروكربونات الغير مشبعة فى الجازولين بنسبة 50%. طبقاً لبعض الباحثين، زيادة الضغط تزيد من إنتاجية

الجازولين أى يمكن القول أن زيادة الضغط تزيد من وقت الشحنة وبالتالى زيادة عمق التكسير.

4- تأثير عمق التكسير: (Effect of depth of cracking)

عمق التكسير يتوقف على درجة الحرارة ووقت البقاء. زيادة عمق التكسير تزيد من الرقم الأوكتينى للجازولين، وتكوين الغاز و((Carboids أى الهيدروكربونات ذات نسبة عالية من الكربون. فى حالة الشحنة الثقيلة تكوين (Carboid) يحد من عمق التكسير. فى حالة مخزون الشحنة الخفيفة تكون النسبة بين الغاز إلى الجازولين هىنفسها حتى حوالى 60% من التحويل وتكملة العملية حيث بعد ذلك يزداد تكون الغاز، هذا الإنتاج الحرج يثبت عمق التكسير فى حالة شحنة المخزون (Charge stock) الخفيفة. عمق التكسير يكون ثابتاً بحيث أن إنتاجية (Carboids) لا تزيد عن 0.1%.

5-مكونات الكيميائية للتغذية:(Chemical Composition of the feed)

هذا العامل يؤثر على العملية فى أولها فقط. زيادة عمق التكسير، يعنى قلة تأثير المكونات الكيماوية. ولكن مكونات التغذية تؤثر على معدل الإنتاج للمنتجات. زيادة البارافينات فى شحنة التغذية تزيد من معدل إنتاجية الجازولين بينما تغذية (Naphthenic) تقلل من كمية الجازولين.

العمليات التجارية للتكسير الحرارى:

Commercial thermal cracking processes:

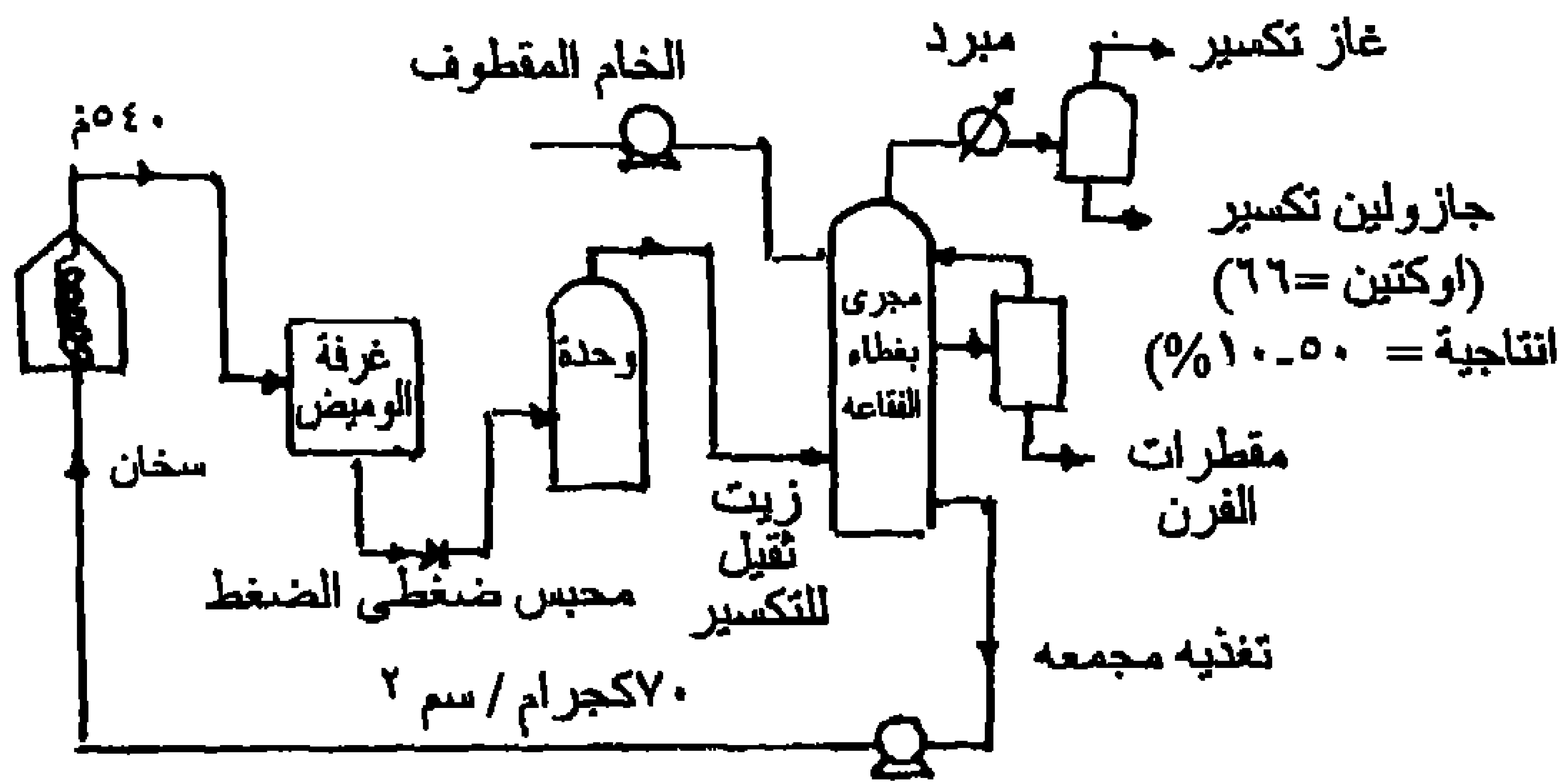
توجد أربع عمليات تجارية مستخدمة للتكسير الحرارى فى مصانع تكرير البترول وهى:

- (Dubbs): طريقة ديبس للتكسير الحرارى هى طريقة قديمة فى مصانع التكرير القديمة.
- (Pyrolysis): وهى طريقة التحليل الحرارى.
- Visbreaking : وهى خفض اللزوجة.
- Coking: التكويك.

1- طريقة ديبس للتكسير الحرارى:

هذه طريقة قديمة للتكسير الحرارى واستخدمت حتى عام 1939 على السولار والديزل. الزيت الثقيل (الديزل) أو الخام النفطى الذى أزيلت منه المواد المتطايرة

(وهو متبقى التقطير الجوى لخام الزيت) يتم ضخه إلى وحدة تجزئـــة (Fractionator) المجهزة بكوب أو قلنسوه الفقاقيع (Bubble cap) حيث يتم الخلط مع زيـــت التكـــسر الثقيل من العملية. يتم تمرير الخليط للتغذية عند ضغط 70 كيلو جرام/سم^2 خلال فرن الأنبوب حيث يتم أقصى تسخينه حتى 540 °م قبل المرور إلى غرفة النقع (Soaking). هذا يوفر فترة توقف التى خلالها يمكن حدوث كمية محكمة من التكسير. يتم خفــض الضغط قبل المرور نحو غرفة الوميض (Flash) حيث ينفصل الوقود الثقيل الذى تـــم تكسيره ثم عندئذ على مجزء كوب الفقاقيع (برج التقطير) الذى منه يمر إلى الخـــارج من أعلا الغاز والجازولين ومقطر الفرن من الجنب. المخطط موضح فى الشكل رقـــم (38).



الشكل رقم (38) عمليه التكسير الحرارى (Dubbs)

2- التحليل الحرارى : (Pyrolysis)

التحليل الحرارى المعتدل يتم أساساً لإنتاج منتجات أخف وهى أساساً الغير مشبعة مثـــل الأولفــــين (الإيثيلـــــين) وبلمـــــرات Naphthene، Diolefins, Toulenes, Benzenes..الخ. يتم عند درجة حرارة مرتفعة (650- 700 °م) وضـــغط مـــنخفض. استخدمت هذه الطريقة بهدف إنتاج التولوين. مادة التغذية للتحليل الحرارى المعتـــدل هى زيت البترول الخام، الكيروسين، والجازولين الطبيعى. يتم الحصول بهذه الطريقة على إنتاجية عالية من الغاز والبنزين والتولوين.

يتم تسخين مادة التغذية فى أفران خاصة. منتجات التحلل الحرارى المعتـــدل يـــتم تبريدها وتسليمها إلى برج التجزئة.غاز التحلل الحرارى يتم سحبه مـــن قمـــة بـــرج التجزئة. المواد الأروماتية (البنزين والتولوين) يتم أخذهم من المقطع المتوسط لبـــرج

التجزئة. المتبقى (القار الأروماتى، الكربون..الخ) والذى له طبيعة راتنجية يتم صرفه من القاع.

تستخدم عملية التحلل الحرارى المعتدل أساساً لإنتاج الإيثيلين (Ethylene) (وذلك بالتحلل الحرارى لأجزاء البروبيلين والجازولين منخفض الرقم الأوكتينى)، البنزين والتولوين. أفضل درجة حرارة للتحلل الحرارى المعتدل هى من 650°م- 700°م على التوالى لكل من البنزين والتولوين ليكون المنتج الرئيسى.

3- خفض اللزوجة : (Visbreaking)

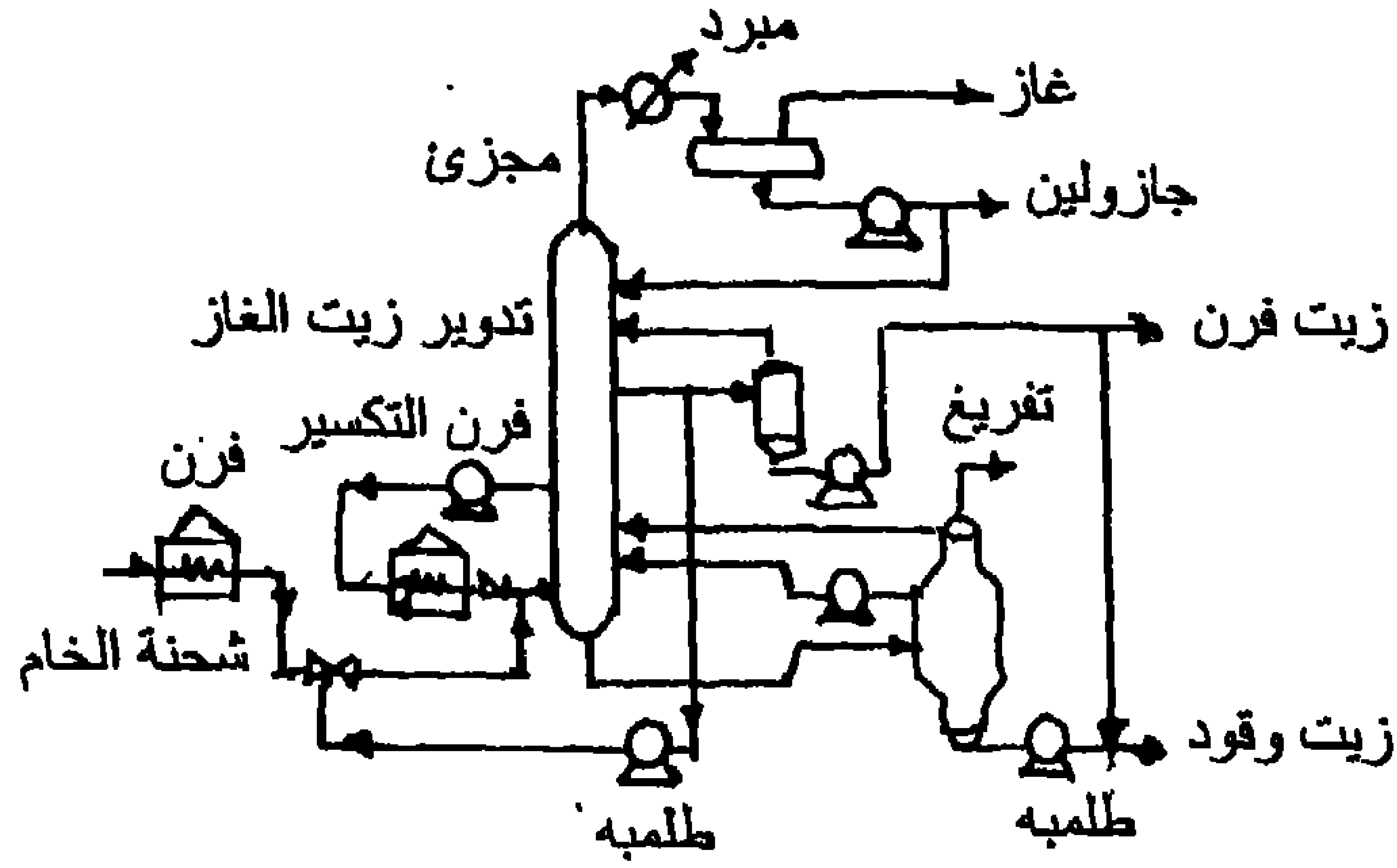
تجرى عملية خفض اللزوجة ونقطة الصب (Pour point) لزيت الوقود والتشغيل (الديزل) بدون تكوين للكوك. مادة التغذية هى المتبقى من وحدة التقطير الجوى أى الزيت الخام المزال منه المواد المتطايرة (Topped Crude) حيث الشحنة ذات (جاذبية API° = 20.3، كربون (contradson) من 10.5 إلى 13%). المنتج الرئيسى هو زيت الوقود (ديزل) ذو لزوجة منخفضة كذلك ينتج الغاز والجازولين طبقاً لشدة العملية.

تستخدم درجة حرارة أقل فى خفض اللزوجة مقارنة بالتكسير الحرارى ذلك لأن المتبقى له استعداد أكبر للتكويك يفوق غاز الزيت (الديزل). ظروف تفاعلات خفض اللزوجة العادية هى 510°م، 17 كجرام/سم^2. المنتج هو (على الأساس الحجمى) جازولين = 7%، زيت الغاز (سولار) = 12.4%، زيت الوقود (المازوت) = 80.6%.

لخفض التكويك أثناء خفض اللزوجة يكون المطلوب التسخين السريع والمتساوى وسرعة بخار عالية- لزيادة سرعة البخار يتم خفض البخار/ الماء فى التغذية – الاستعداد للتكويك يقل فى حالة استخدام التقطير بالتفريغ لإنتاج شحنة ثقيلة جداً.

زيت الوقود الثقيل عالى اللزوجة يتم كذلك تعريضه لخفض لزوجته بما يمكن من ضخه اقتصادياً (مع انخفاض قليل فى الضغط فى خط المواسير) وكذلك إمكان ترزيزه بسهولة فى المواقد.

عملية خفض اللزوجة موضحة فى الشكل رقم (39).



شكل رقم (39) تكسير اللزوجة

يتم سحب غاز الزيت الثقيل من أسفل وشحنه فى فرن تكسير غاز الزيت الثقيل. يتم تبريد المادة الخارجة وتغذيتها إلى المبخرات التى يتم تغذيتها المفاجئة بخليط من الخارج من فرن خفض اللزوجة.

يتم تغذية قاع البرج المفاجئة (Flashed) فى التفريغ وعودة مادة التقطير إلى المجزئ حيث تساعد فى عمل شحنة التدوير إلى فرن تكسير غاز الزيت الثقيل.

زيت التفريغ يتم خلطه مع غاز الزيت الخفيف لمطابقة المواصفات المطلوبة، وله إنتاج صافى لزيت الفرن.

الخام المزال منه المواد المتطايرة يتم شحنه بالضخ على فرن خفض اللزوجة حيث يتم تسخينه وتكسيره حراريا. المنتج الخارج من فرن خفض اللزوجة يتم تبريده باستخدام غاز الزيت الخفيف (Light Gas oil). الآن يتم تغذية المنتج الذى تم تبريده إلى مقطع المبخر فى برج التجزئة حيث يتم تحويله إلى وميض (Flashed). يتم تجزئه الأبخرة إلى غاز، جازولين، غاز زيت خفيف ومقطر ثقيل فى الجزء العلوى من المجزئ.

التكويك: (Coking)

فى التكويك تستخدم ظروف تفاعل أكثر حدة نسبة إلى خفض اللزوجة بحيث أن التغذية (Feed) تتحول بالكامل إلى منتجات خفيفة الناتجة من التكسير (مثل الغاز، الجازولين، غاز الزيت ومنتج ثقيل ناتج من تفاعل التكثيف (أى الكوك). التغذية إلى التكويك هى متبقى التكسير الحرارى، قار وحدة التحلل الحرارى ومتبقى البرج الجوى (شحنة الخام التى أزيل منها المواد المتطايرة)

عندما يكون المنتج الأول فى عملية التكويك هو الكوك عندئذ فإن كلاً من الغاز والجازولين يكونا منتجات ثانوية. ولكن عندما يكون الجازولين هو المنتج الأول فإن الكوك يكون عندئذ هو المنتج الثانى. يمكن إنتاج كوك بترولى ذو نوعية عالية بهذه الطريقة (محتويا رماد > 0.5% مادة متطايرة 5-7%). مثال لمنتج فى التكويك عندما تكون التغذية متبقى التكسير الحرارى كالآتى :

غاز = 13%

جازولين = 7%

زيت الغاز (سولار) = 49%

كوك = 31%

رقم الأوكتين للجازولين = 65.

إنتاج الجازولين قد يصل إلى 16% إذا كانت التغذية متبقى البرج الجوى وإنتاجية الغاز يتم خفضها. الجازولين المنتج بواسطة التكويك يسمى (Coker gasoline) وهو غنى بالمواد الأروماتية (20-30%) والمواد الغير مشبعة (40-60%).

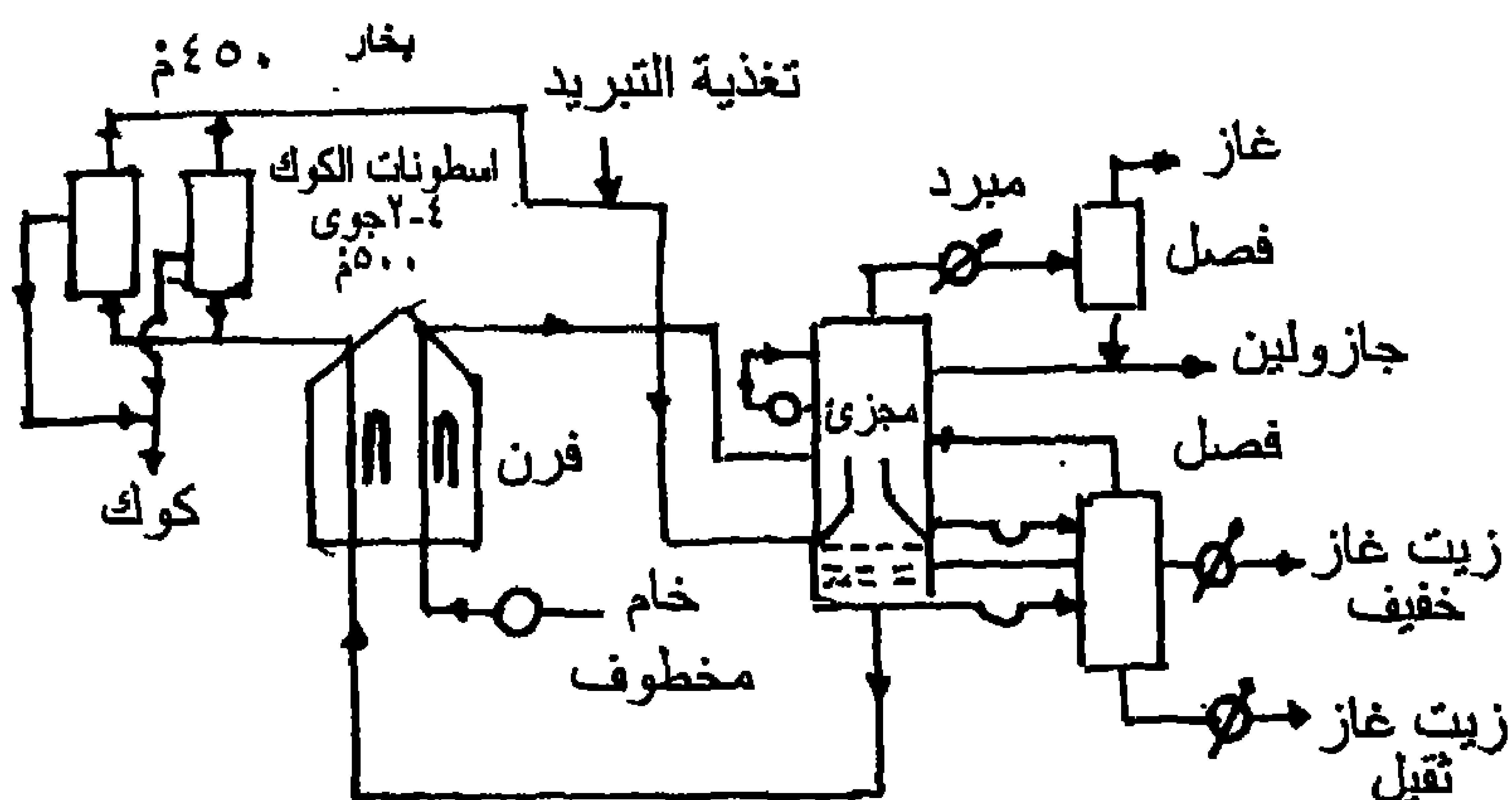
نوعية المنتج من وحدة التكويك تتوقف على التغذية. إنتاجية الغاز وجازولين التكويك تزداد بزيادة درجة الحرارة ولكن إنتاجية زيت الغاز (Gas oil) (السولار) تقل. إنتاجية زيت الغاز تزداد بالتكويك عند ضغط منخفض. عند ضغط عالى يتم الإنتاج الزائد من الغاز والكوك والمنتج السائل يحتوى على زيادة من الجازولين. الرقم الأوكتينى لجازولين التكويك يزداد بزيادة درجة الحرارة. ولكن جازولين التكويك المنتج عند درجة الحرارة العالية يكون غير مستقر أو يتطلب عمليات تشطيب مثل معالجة الطفلة (Clay treating) أو الهدرجة المعتدلة. الغازات المنتجة عند درجة الحرارة المرتفعة (مثل 525°م) تكون بمحتوى من الأوليفنز حتى 50% (More olefinic).

توجد عمليات التكويك ذات المرحلة الواحدة (Batch)، شبه المستمرة (والتى تسمى كذلك عملية التكويك المتأخرة) والمستمرة. الكوك المنتج يسمى الكوك البترولى والذى يستخدم فى صناعة أقطاب الكربون المستخدمة أساساً فى صناعة الألومنيوم، فرش المحركات (Motor brushes) والبطاريات الجافة..الخ.

عملية التكويك المؤجلة (Delayed coking process)

فى هذه العملية يتم إنتاج الكوك من التغذية بزيادة زمن التكسير للمجال السائل. وحدة نوع فرن التكويك يسمى المكوك المؤجل، لأنه يسخن الخام المخطوف المختزل

المنزوع منه المواد المتطايرة إلى درجة حرارة التكويك (500°م) بسرعة حيث يحدث القليل من التفاعل حيث الشحنة تكون فى الفرن. المنتج الخارج من الفرن يتم خروجه عند 500°م إلى أسطوانة الكوك الضخ الذى يعمل عند 2-4 ضغط جوى حيث يظل لحين أن يتكسر ويمر فى شكل بخار أو تكثيف إلى الكوك. عند إمتلاء الأسطوانة، فإنها تخرج من الخدمة ويتم تبخيرها (Steamed) لإزالة المادة المتطايرة من الكوك. يتم عندئذ تقطيع الكوك بنافورة مياه عند ضغط حوالى 80 جوى وإزالته من الأسطوانة. الأسطوانة التى تمت نظافتها تعود إلى الخدمة. تستخدم أسطوانتين أو أكثر على التوازن وتدخل فى الخط من 24 ساعة وتخرج للنظافة لمدة 24 ساعة. مخطط لعملية التكويك المؤجلة (Delayed) موضح فى الشكل (40).



شكل رقم (40) عمليه التكويك المؤجله

التكسير بالعامل الوسيط : (Catalytic cracking)

تكسير شحنة التغذية فىوجود العامل الوسيط تعطى إنتاجية أكبر ورقم أوكتين أعلا للجازولين يزيد عن ما يمكن بالتكسير الحرارى أو بالتهذيب (Reforming). هذا بالإضافة إلى انخفاض حدة العمل حيث يكون كلاً من الحرارة والضغط منخفضين أى 450-550°م، 0.5 – 1.5 جوى.

التغذية للتكسير بالعامل الوسيط:

التغذية تتراوح ما بين غاز الزيت الخفيف (السولار) إلى الخام الذى تم انتزاع المواد المتطايرة منه (Reduced crude). لإنتاج جازولين الطائرات فإن مجال الغليان للتغذية (Feed) يجب أن يكون ما بين 350 – 420°م، بينما لإنتاج جازولين المحركات فإن المجال يكون من 350 إلى 500°م.

شحنة التغذية هى عموماً:

أ- الزيت الخام/ المنتجات الأولية للزيت الخام.

ب- كيروسين والسولار من وحدة التقطير الجوى.

جـ- مقطر التكويك - هذا يساعد على ترسيب الكوك على العامل الوسيط.

د- زيت التزليق الخفيف (من وحدة تصنيع زيوت التزليق) - تكسيره ينتج مركبات أروماتية التى تتحلل لإنتاج رواسب على العامل الوسيط.

هـ- الخام المزال منه الأسفلت - يمكن أن يحتوى مكونات معدنية ضارة.

ولكن، المقطرات المباشرة والبسيطة دون تكسير (Straight run distillates) هى أفضل تغذية للتكسير بالعامل الوسيط. كفاءة التغذية تتوقف على مجال الغليان، توزيع أنواع الهيدروكاربون، تركيز الكبريت والنيتروجين، المكونات المعدنية وكربون (Conradson). عند التحويل الثابت، تزداد إنتاجية الجازولين والفحم مع مجال الغليان لماده التغذية بينما إنتاجية الغاز الجاف، البيوتين تقل. الرقم الأوكتينى لجازولين التكسير بالعامل الوسيط يقل إذا كانت درجة حرارة الغليان الأولية لشحنة التغذية أقل من 250°م. المكونات الكيماوية لمادة التغذية تؤثر على الإنتاجية فى عملية التكسير بالعامل الوسيط. كلما كانت التغذية أكثر فى المحتوى من المواد (Naphthenic) كلما زادت إنتاجية الجازولين.

مادة التغذية الثقيلة ذات درجة حرارة الغليان العالية (وتحديداً المخلفات المتبقية) تحتوى كميات كبيرة من (Conradson carbon) ومعادن والتى ترسب على العامل الوسيط. ترسيب الكربون يقلل من طاقة هذه الوحدات ذات الطاقة المحدودة للتجديد. ترسيب المعدن على العامل الوسيط يغير من تفضيله فى إتجاه جازولين أقل وكوك أكثر. لمقاومة هذا التأثير فإنه يتم التخلص من جزء من العامل الوسيط واستبداله بعامل وسيط جديد.

العوامل الوسيطة المستخدمة فى التكسير بالعامل الوسيط:

(Catalysts used in catalytic cracking)

العوامل الوسيطة الأولية التى استخدمت كانت الطفلة الطبيعية أو الصناعية مثل طفل البنتونايت أو (Montmorillonito) المنشط بحامض الكبريتيك. العوامل المساعدة المستخدمة حاليا هى المعدنية والتى تشمل البلاتين، الكروم، والحديد، والنيكل، العوامل المساعدة المخلقة المستخدمة حالياً تشمل كلاً من سيليكا ألومينا وسيليكا مجنزيا.

الخواص المحببه فى العامل الوسيط هى:

- تفاعلية عالية.
- تفضيلية جيدة.
- قوة وصلابة كافية.
- عدم وجود كبريت، نيتروجين ومكونات معدنية.
- سهولة إعادة تنشيطه.
- مساحة سطحية عالية.
- مسامية عالية (حوالى 50%).

حجم العامل المساعد الجيد فى عملية التكسير بالعامل الوسيط فى الطبقة المتحركة هو من 3 – 5 مليمتر وذلك للعامل الوسيط المعاد تنشيطه من 3-4 مليمتر. فى العامل الوسيط لطبقة التميؤ للتكسير فإن حجم العامل الوسيط هو حوالى 20-40 ميكرون.

فى التكسير بالعامل الوسيط بطبقة التميؤ، فإن مواد سيليكا – مجنزيا تعطى أعلا إنتاجية من الجازولين بينما سيليكا-ألومينا تعطى أعلا رقم أوكتين للجازولين. طفلة البنتو ثابت هى فى المتوسط ما بين كلاهما.

الملوثات المعدنية فى شحنة التغذية تقلل من إنتاجية الجازولين وتزيد من إنتاج الكوك. الأملاح مثل كلوريد الصوديوم فى حالة وجوده فى شحنة التغذية يضعف من نشاط وتفاعلية العامل الوسيط. مركبات النيتروجين الموجودة فى شحنة التغذية يتم إمتزازها على العامل الوسيط وتضعف من نشاطه وتفاعليته. ولكن، حرق النيتروجين أثناء إعادة تنشيط العامل الوسيط يمكنه من استعادة نشاطه كاملاً. كذلك يحدث توقف لنشاط العامل الوسيط عند التعرض للبخار عند درجات الحرارة المرتفعة. استهلاك العامل الوسيط هو 0.1 – 0.4% من شحنة التغذية شاملاً الفقد فى الفصل الحلزونى.

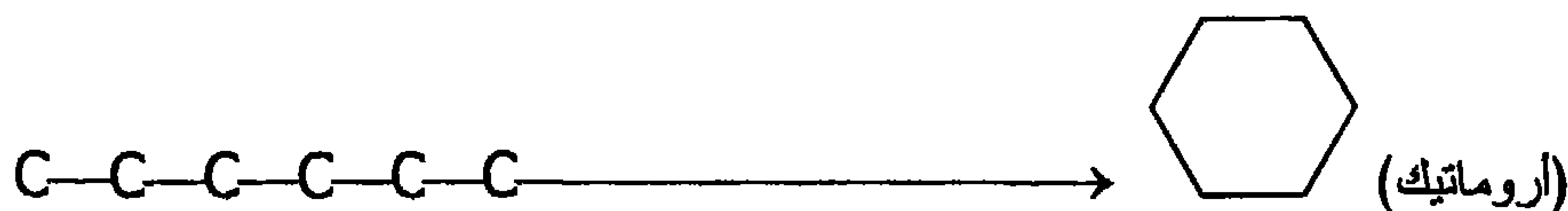
تفاعلات التكسير بالعامل الوسيط :

تفاعلات التكسير هى تفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic) بينما إعادة تنشيط العامل الوسيط منتجاً للحرارة (Exothermic). التفاعل الذى يحدث أثناء التكسير الحرارى يتم تعجيله بالتكسير فى وجود العامل الوسيط.

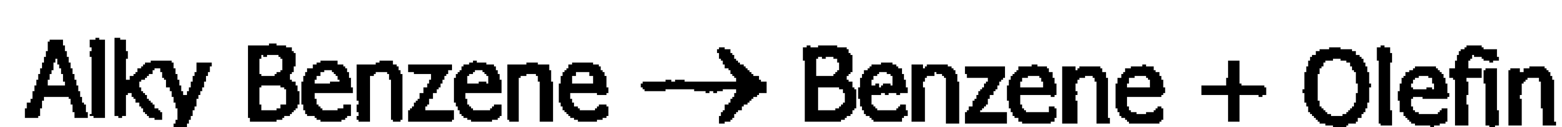
- البارافين (Paraffin) يتكسر أسرع إلى بارافينات أقل، أو لفينات N-paraffins يتكسر 5-60 ضعف مقارنة بعملية التكسير الحرارى المقابلة.
- I-Paraffins تتكسر أسرع من N-paraffins.

- تفاعل الحلقية بإزالة الهيدروجين (Dehydrocyclisation) ينتج عنه تكون المركبات الحلقية (مثل الأروماتية) من (Parrafins) مثال:

Dehydro cyclisation



- الأولفينز (Olefins) أكثر نشاطاً وتفاعلية تتكسر 100–1000 ضعف أسرع من العملية الحرارية.
- الأولفينز يحدث أزمره (Isomerisation) لإنتاج كوك، Iso-Olefins (حيث الكوك بنسبة H/C مرتفعة).
- حدوث بلمرة للأوليفنز.
- تكسير Alkenes , Naphthenes.
- المواد الأروماتية ليست متجاوبة لظروف التكسير بالعامل الوسيط، حيث أنها مستقرة على عكس حالات التكسير الحرارى–فى الحالات الحادة تنتج رواسب كربون.
- ولكن Alkyl Aromatics (مثل الكيل بنزين) ذات سلسة جانبية من ذرة الكربون أكبر من 2 تعطى Olefins, Aromatics عند التكسير بالعامل الوسيط.



سهولة التكسير للألكيل أروماتيك يزداد طبقاً لطول السلسلة الجانبية على الأقل حتى طول أربع ذرات كربون.

عمليات التكسير بالعامل الوسيط:

طبقاً للحالة الطبيعية لطبقة العامل الوسيط يوجد ثلاث عمليات رئيسية للتكسير بالعامل الوسيط وهى:

- عملية التكسير بالعامل الوسيط للطبقة المثبتة لهوردرى (Hourdry).
- التكسير بالعامل الوسيط بالطبقة المتحركة (Thermofer cracking).
- عملية التكسير بالعامل الوسيط بطبقة التميؤ.

طريقة هوردرى بالطبقة المثبتة :

عملية التكسير بالعامل الوسيط هذه كان أول استخدام لها عـام 1936 وأصـبحت ملغاة الآن وذلك مع تطوير عملية الطبقة المتحركة وطبقة التميؤ.

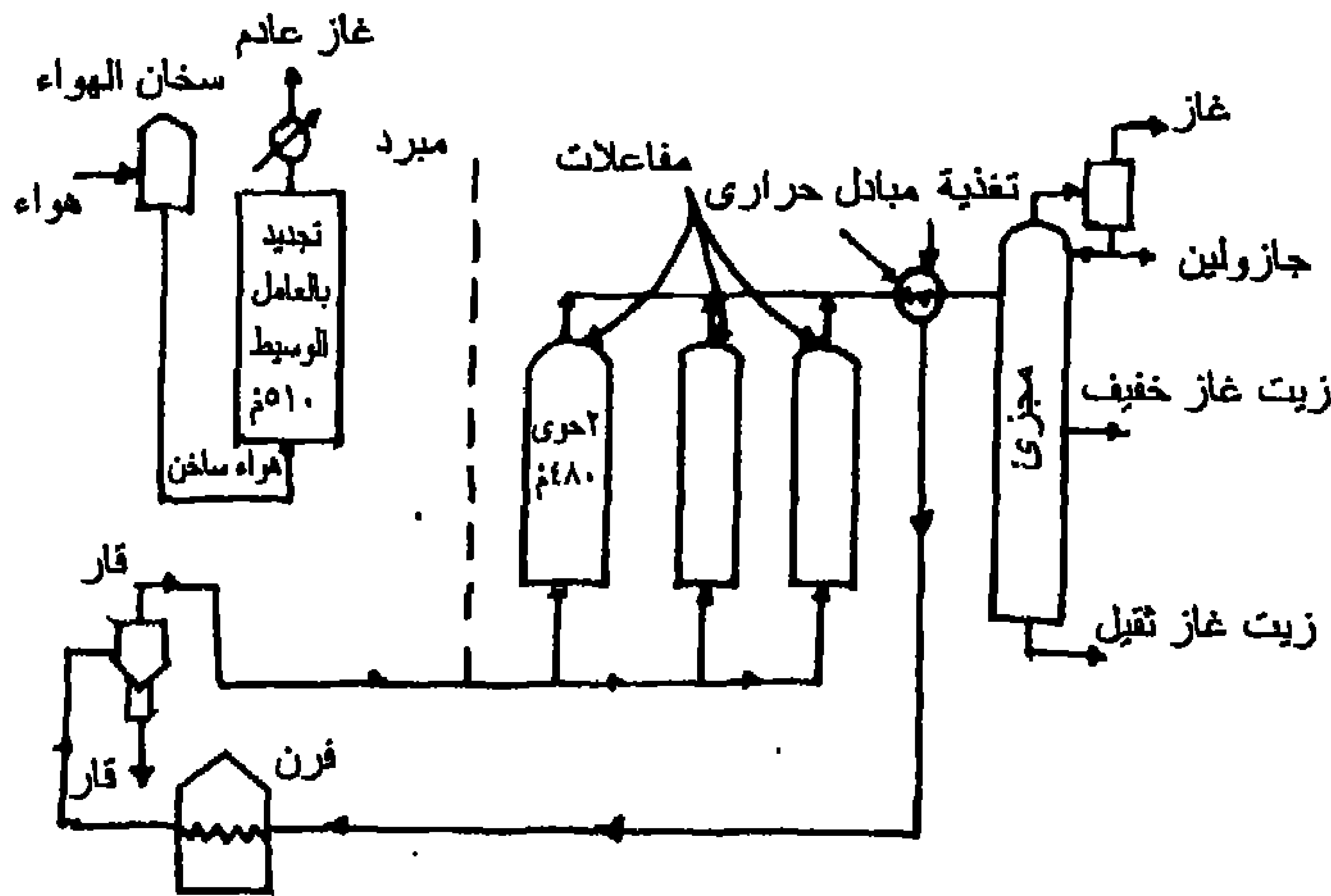
فى هذه العملية، يكون العامل الوسيط (سيليكا – ألومينـا) فـى شـكل حبيبـات مضغوطة محتجزا فى المفاعلات (أغلفة العامل الوسيط) المنظمة عموديًا فى مجموعة من ثلاث. المفاعلات تكون مبادلات حرارية أنبوبية التى توفر الحرارة اللازمة لتكسير الجزئيات الثقيلة من شحنة التغذية ولإزالة الحرارة المنبعثة عند حرق الكربون علـى العامل الوسيط أثناء دورة إعادة التنشيط.

تشغيل العملية هو حلقى حيث يحدث فى أربع مراحل ومستهلكاً وقـت كلـى 30 دقيقة مثل:

- زمن التفاعل – 10 دقيقة عند حوالى 2 كيلو جرام/سم^2، 5480م.
- التنظيف (Purging) –5 دقائق.
- إعادة تنشيط العامل الوسيط – 10 دقائق عند 5510م.
- التنظيف – 5 دقائق.

درجة حرارة طبقة العامل الوسيط يتم إحكامها بتدوير خليط من مصهور الأملاح القلوية المعدنية خلال أنابيب رأسية خلال قلب المفاعل. عمر العامـل الوسـيط هـو حوالى 18 شهراً ولكن إنتاجية الجازولين تنخفض من 52 إلى 40% خلال تلك الفترة. رقم الأوكتين للجازولين المنتج هو حوالى 73.

يتم توفير العديد من المفاعلات (عموماً فى مـضاعفات 3 أى 3، 6، 9، 12) فـى الوحدة التجارية بحيث أن التغذية يمكن أن تتحول حلقياً من مفاعل غير منـشط إلـى واحد منشط. يتم عمل إجراءات تسخين العامل الوسيط أثناء تفاعل التكسير (الذى هو ماص للحرارة) وتبريد العامل الوسيط أثناء التنشيط (الذى هو منتج للحرارة). مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم (41).



شكل رقم (41) عمليه التكسير بالعامل الوسيط بالطبقة الثابته

نموذج للميزان المادى للتكسير بالمعامل الوسيط

بالنسبة لشحنة تغذية لها:

أ- مجال غليان = 320 - 500ْم

ب- جاذبية نوعية = 0.9128

جـ- كبريت = 1.9%

نقطة صب = 30ْم

عند تعريض شحنة التغذية هذه إلى التكسير بالعامل الوسيط عند 450ْم و 0.5 ضغط جوى، أعطت المنتج الآتى:

غاز (متضمناً أقسام C_4) = 13% بالوزن

C_3 ← جازولين (حتى نقطة الغليان النهائية عند 200ْم) = 24%.

غاز الزيت الثقيل (ديزل) = 26.9%

غاز الزيت الخفيف (سولار) = 24%

كوك = 5%

فاقد = 2.3%

تأثير ظروف التفاعل :

ما يحدث فى الطبقة المتحركة أو طبقة التميؤ لمفاعل التكسير بالعامل الوسيط يتوقف على درجة الحرارة، الضغط، الفراغ، نسبة العامل الوسيط إلى الزيت المار

خلال المفاعل، تركيز الكوك على العامل الوسيط الداخل والخارج ونشاط العامل الوسيط. المجال العادى لكل متغير موضح فى الجدول التالى.

جدول (17/1) تأثير ظروف التفاعل

البيانات	فى وحدة التكسير بالعامل الوسيط بطبقة التميؤ	فى وحدة التكسير بالعالم الوسيط فى الطبقة المتحركة
* درجة حرارة المتفاعل °م	540 – 475	500 – 455
ضغط المفاعل، كجرام/سم2	1.1 – 0.7	1.0 – 0.4
السرعة الفضائية كجرام زيت/الساعة/كجرام عامل وسيط	3 – 0.5	4 –1
الكربون فى العامل الوسيط المنشط الوزن %	0.8 – 0.3	0.1
الكربون فى مخلفات العامل الوسيط الوزن%	2 – 0.5	–
أقصى درجة حرارة للتنشيط	595°م	680°م

تأثير درجة الحرارة :

عند زيادة درجة الحرارة فإن معدل التفاعل يزداد لكل 40°م زيادة، فإن معدل التحلل يتضاعف. لتحول معين، كانت إنتاجية الجازولين قد انخفضت عند درجة الحرارة المرتفعة. عند زيادة درجة الحرارة مع استمرار إنتاجية الجازولين عندئذ فإن معدل تكوين الكوك يقل عند قلة زمن المكوث. يتم ذلك فى عملية من مرحلتين. ارتفاع درجة الحرارة ينتج جازولين ذو محتوى مرتفع قليلاً من الكبريت.

تأثير الضغط:

عند زيادة ضغط المفاعل عن زمن المكث الذى ينتج عنه زيادة فى المواد الغير مشبعة فى المنتج وانخفاض رقم الأوكتين للجازولين. عند تحويل معين، زيادة الضغط تزيد من إنتاج الكوك.

تأثير نسبة العامل الوسيط إلى الزيت:

التحول يزداد بزيادة نسبة العامل الوسيط إلى الزيت حيث أنها تقلل من الوقت اللازم للعامل الوسيط ليمر خلال المفاعل كما أنها تقلل من درجة عدم التنشيط من إنتاج الكوك. عند تحول معين ودرجة حرارة معينة، تكون إنتاجية الكوك أعلا عند زيادة نسبة العامل الوسيط إلى الزيت.

تأثير تركيز الكوك على العامل الوسيط:

قلة تركيز الكوك إلى العامل الوسيط. تعنى أن النشاط المؤثر للعامل الوسيط يكون أفضل. يقل تركيز الكوك مع زيادة نسبة العامل الوسيط إلى الزيت. فى حالة العامل الوسيط (سيليكا – ألومينا)، فإن زيادة تركيز الكوك تساعد فى زيادة إنتاج الكوك.

تأثير نشاط العامل الوسيط:

مع انخفاض نشاط العامل الوسيط، فإن التحول ينخفض. معدل الإنتاجية يقل عند انخفاض النشاط، لذلك فإنه يتم أحياناً التخلص من العامل الوسيط لإمكان إضافة عامل وسيط جديد بهدف زيادة النشاط وتحسين الإنتاجية.

خواص المنتج:

- الغاز المنتج يشمل أساساً البروبين (Propane) ,Propylene (المستخدم أساساً فى البلمرة).
- الجازولين الذى به زيادة من المواد الأروماتية، (Iso-Paraffins) له رقم أوكتين مرتفع. ثلث إجمالى جزء الجازولين يكون من الأولوفينات (Olefins). حوالى ربع (C_4) يكون مصاحباً لجزء الجازولين. الجازولين له نقطة غليان نهائية 200°م. 40% من الجازولين يتبخر خلال 100°م.

زيت الغاز الخفيف (السولار) الذى له مجال غليان من 200–320°م المنتج له رقم أوكتين 25-35 إذا كانت التغذية المرتدة (Feed Back) غنية بالمواد (Naphthenes, Aromatics). ولكن فى حالة التغذية من الزيت ذو الأساس البارافينى (Paraffinic Base oil) عندئذ يكون رقم الأوكتين 45-55. وهو يحتوى على 30-55% أروماتيك، 6% أوليفينز.

- زيت الغاز الثقيل (المازوت) هو آخر جزء من وحدة التكسير. لزوجته ونقطة الصب تشبه ذلك لشحنة التغذية. جاذبيته النوعية حوالى 0.89–0.96. زيت الغاز الثقيل هذا يستخدم كتغذية للتكويك أو التكسير الحرارى التقليدى أو كزيت وقود.

التكسير بالعامل الوسيط بعملية الطبقة المتحركة:

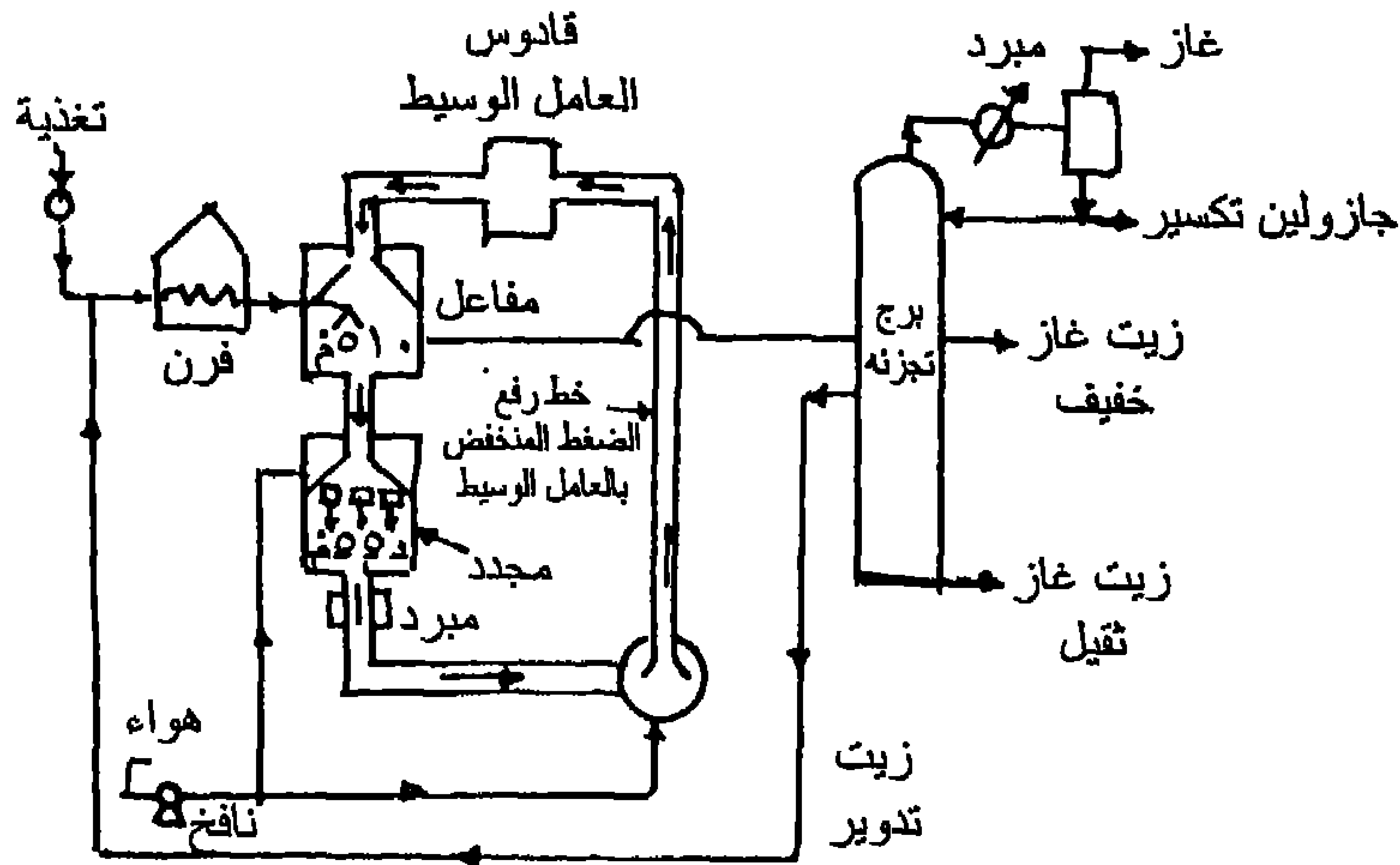
Thermofer catalytic cracking (TCC) Moving Bed Process

فى هذه العملية، تسقط حبيبات العامل الوسيط المنشطة (تشبه لتلك فى عملية Houdry) من قادوس علوى نحو المفاعل حيث تلتصق مع التغذية التى تبخرت جزئياً. العامل الوسيط والزيت يمكن أن يتدفقا فى أتجاهات متعاكسه نحو مقطع حيث منتجات

التكسير يتم فصلها وتزال. عادة يتم الحصول على زيت إضافى وذلك باستخدام البخار لتجريد العامل الوسيط (أى بتبخير العامل الوسيط عند قاعدة المفاعل). العامل الوسيط التالف (ساخن، مغطى بالكربون) يتم نزوله بالجاذبية إلى وحدة إعادة التنشيط حيث التيار المعاكس من الغاز العادم ذو المحتوى المنخفض من الأكسجين يستخدم فى حرق الكوك المرسب. العامل الوسيط المحتوى على 2-4% بالوزن من الكوك عند درجة حرارة حوالى 450°م يتم إعادة تنشيطه إلى محتوى من الكوك 0.5% ويترك عند 550°م.

المبرد عند قاع المنشط يقلل من درجة حرارة العامل الوسيط إلى المستوى المطلوب للدخول فى خط الرفع حيث يستخدم ضغط منخفض 0.15 – 0.2 كجرام/سم^2 لرفع العامل الوسيط إلى القادوس. تستخدم سرعة عالية من 20-30متر فى الثانية فى خط رفع العامل الوسيط.

مخطط لعملية الطبقة المتحركة موضح فى الشكل (رقم 42)



شكل رقم (42) مخطط لعمليه طبقة التيمؤ للتكسير الحرارى

نسبة العامل الوسيط إلى الزيت = 2 : 5

نسبة التدوير = صفر – 2 تظل فى عملية الطبقة المتحركة

النتائج التقليدية أوضحت:

إنتاجية الجازولين = 43-56%، زيت الغاز الخفيف (سولار) = 15-27%

زيت الغاز الثقيل (ديزل) = 17-19%، كوك = 5%

رقم الأكتين للجازولين = 95%، استهلاك العامل الوسيط = 0.2رطل/برميل الزيت = 0.57 كجرام/م^3 زيت.

عملية التكسير بطبقة التميؤ للعامل الوسيط:

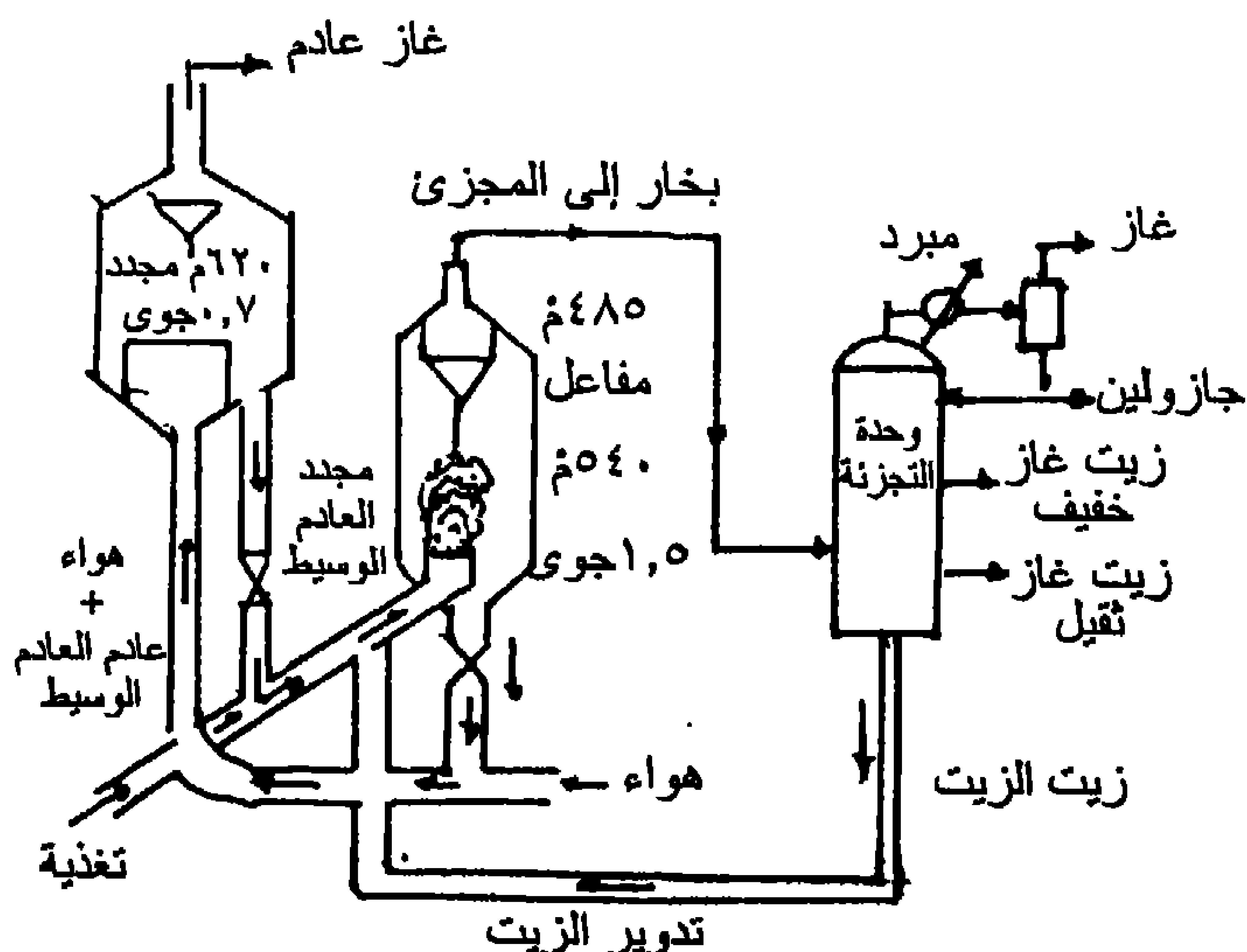
Fluidised bed catalytic cracking process:

التكسير بطبقة التميؤ للعامل الوسيط هى العملية المستخدمة على نطاق واسع فى مصانع تكرير البترول. العامل الوسيط يكون فى شكل مسحوق ويتم تدويره بين وعائين عامودين يعملان كمفاعل وكمنشط.

طبقة التميؤ للمسحوق يتم الحصول عليها بضغط البخار خلال أعمدة من المسحوق لحين الوصول إلى أدنى سرعة تميؤ التى عندها يتم تنظيم حبيبات العامل الوسيط فى شكل احتواء مفكك فى مسار الغاز بحيث أن يتم تدفقه كمائع. زيادة خفيفة فى سرعة الغاز تسبب تدفق البخار خلال منطقة ذات تركيز منخفض من المواد الصلبة التى فيها المعدل العالى لانتقال الكتلة ما بين سطح العامل الوسيط والغاز تمكن من استمرار معدلات التفاعل العالية والمعدل العالى للانتقال الحرارى.

ماسورة العامل الوسيط المزودة بمحبس تحكم تبرز من قاع كل وعاء، حيث مخرجها متصل بخط مواسير نحو قاعدة وعاء آخر.

مبدأ العمل لعملية التكسير بالعامل الوسيط ذات المرحلة الواحدة للتميؤ موضح فى الشكل رقم (43).



شكل رقم (43) التكسير بالعامل الوسيط (المرحلة الواحدة)

تسلسل ما يحدث فى التكسير بتميؤ العامل الوسيط كما هو موضح فى الشكل السابق هو كالآتى:

أ- يتم تسخين التغذية وتبخيرها بتدفق من العامل الوسيط المار نحو المفاعل عند حوالى 540°م. ينفصل العامل الوسيط من البخار ويسقط نحو قاع المفاعل حيث يتدفق منه مع الهواء نحو المسترجع (Regenerator).

ب- فى المسترجع، ترتفع درجة الحرارة إلى حوالى 680°م بسبب احتراق الكربون على العامل الوسيط. العامل الوسيط المسترجع يتدفق إلى أسفل الماسورة القائمة نحو تغذية شحنة الزيت الطازجة.

جـ- بخار التكسير يمر من قمة المفاعل إلى برج التجزئة الذى يتم منه إعادة تدوير الأجواء الثقيلة خلال المفاعل وسحب المنتج إلى الخارج.

نسبة العامل الوسيط إلى الزيت هى 5 إلى 15 والسرعة الفضائية للمفاعل هو 3 كيلو جرام زيت/ الساعة/ كجرام عامل وسيط. نموذج لنتائج من العملية ذات المرحلة الواحدة كالآتى:

إنتاجية الجازولين – 53 – 59%، زيت الغاز الخفيف – 18-25%.

زيت الغاز الثقيل = 2-3% ، الكوك = 5-8%

رقم الأوكتين للجازولين = 92 – 94(بدون إضافة الرصاص).

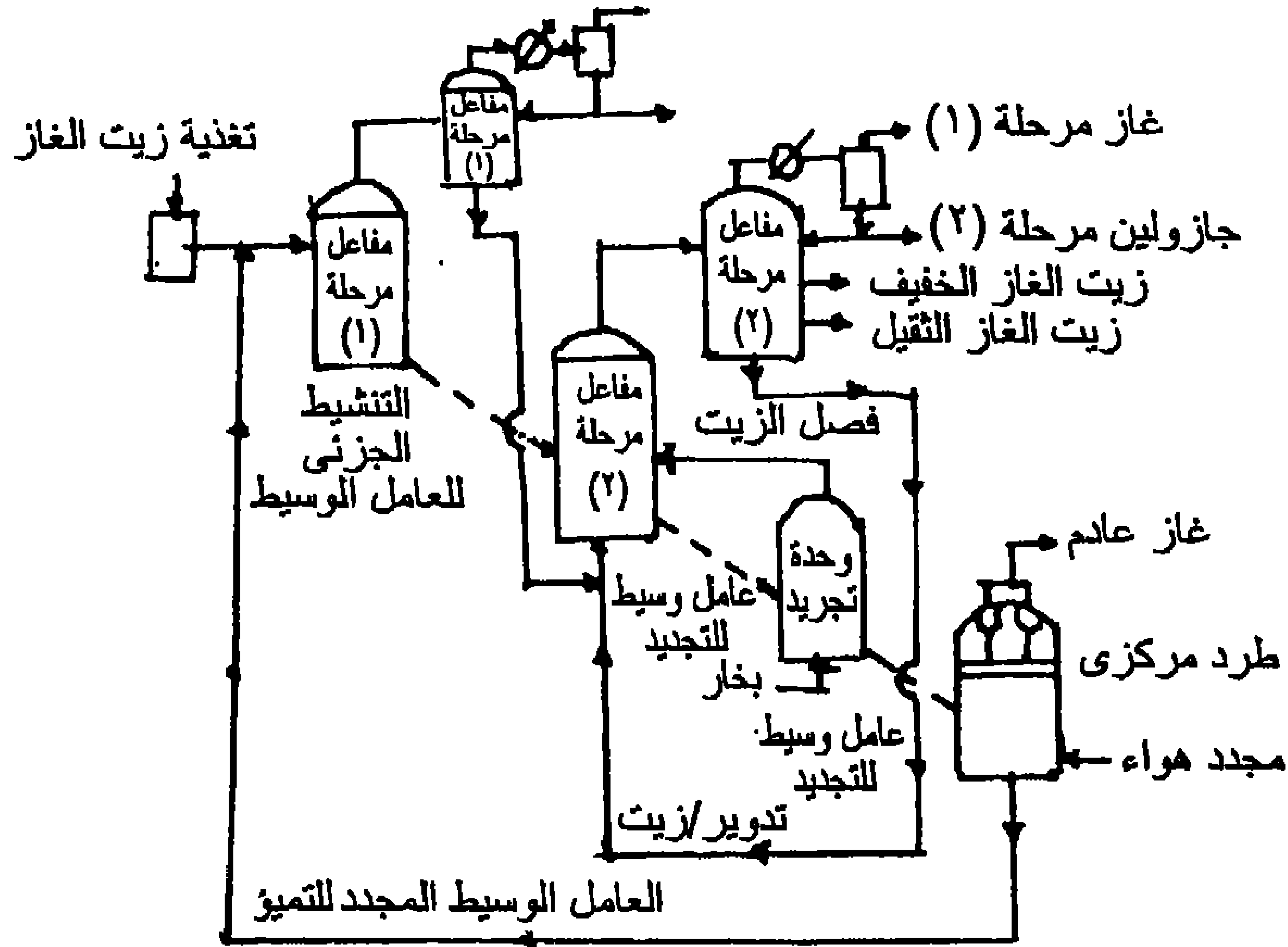
عملية التكسير ذات المرحلتين بتميؤ العامل الوسيط :

Two stage fluidized catalytic cracking process:

فى هذه العملية يتم تفاعل التكسير بالعامل الوسيط فى مرحلتين ولذلك يزال المنتج من وحدة برج التجزئة. فى عملية المرحلتين، تتاح مرونة كبيرة لتغيير بناء المنتج من شحنة تغذية معينة، مثال: إنتاج الجازولين يمكن زيادته بإدخال تدفقات تدوير نحو مراحل التكسير.

فى هذه العملية فإن كلاً من التغذية مع العامل الوسيط المسترجع يسير فى اتجاه معاكس إلى أعلا خلال رافع (Riser) نحو مفاعل المرحلة الأولى. المادة من هذا المفاعل يتم فصلها إلى غاز وجازولين فى المرحلة الأولى للمجزئ. التغذية التى لم يتم تحويلها أو التى تم تحويلها بدرجة غير كافية مع العامل الوسيط الذى تم إعادة تنشيطه جزئياً تدخل نحو مفاعل المرحلة الثانية حيث يمكن إحداث تكسير إضافى. هذا العامل الوسيط الذى أصبح غير صالح يتم إعادة تنشيطه وإرساله نحو مفاعل المرحلة الأولى.

الشحنة الإضافة التى لم يتم تحويلها من العامل الوسيط يتم استعادتها فى وحدة التجريد بالبخار (Steam stripper) وإرسالها إلى مفاعل المرحلة الثانية حيث من البخار ترسل إلى مجزئ المرحلة الثانية لسحب المنتج. الشكل رقم (44) يوضح العملية.



شكل رقم (44) عملية التكسير بالعامل الوسيط ذات المرحلتين بالتيموؤ

فى عملية التكسير على مرحلتين بالعامل الوسيط يتم عادة استمرار المعايير الآتية:

ظروف المفاعل = 450 - 520°م، ضغط 8-15 كجرام/1سم^2

ظروف التنشيط = 550 - 600°م، ضغط 1.3 - 1.6 كجرام/سم^2

نسبة العامل الوسيط/ الزيت = 5-15

متوسط استهلاك العامل الوسيط = 0.6 رطل/برميل تغذية

= 1.7 كجرا/م^3 من التغذية

رقم الاوكتين للجازولين المنتج من هذه العملية هو = 97.

التكسير فى وجود الهيدروجين: (Hydrocracking)

التكسير فى وجود الهيدروجين يسمى التدمير الهيدروجينى (Destractive Hydrogenation) ويؤدى إلى تكوين مركبات مشبعة ذات وزن جزيئى منخفض بتكسير الأجزاء الثقيلة والمتبقيات تحت تأثير الهيدروجين. الهيدروجين يعيق

تكوين القار والكوك وكذلك يرفع قابلية التكسير للمركبات الأروماتية عديدة الحلقـــات. التكسير الهيدروجينى يوفر تحويل عالى إلى الجازولين والمنتجات ذات النوعية العالية من وقود الديزل. التكسير الهيدروجينى المعتدل للمخلفات البترولية يوفر تغذية لعمليات تكرير أخرى.

العوامل الوسيطة الهامة المستخدمة هى ســلفيد التنجــستين (Tungston carbide) للتكسير الهيدروجينى فى المجال الغازى، والعامل الوسيط من الحديد أو البوكــسايت للتكسير الهيدروجينى فى المجال السائل. التكسير الهيدروجينى للمخلفـــات والأجــزاء الثقيلة ذات درجة حرارة غليان أعلا من 330°م يتم فى المجال السائل.

التكسير الهيدروجينى وعمليات الهدرجة الأخرى فى مصانع تكرير البترول أصبح متاحاً أساساً بسبب وفرة وزيادة الغازات الغنية بالهيدروجين من الإصـــلاح بالعامــل الوسيط للنافتا (Catalytic Raforming of Naphthas).

الفصل الثامن عشر

التهذيب الكيماوى – الحرارى بالعامل الوسيط :
Reforming – Thermal and catalytic

18

التهذيب الكيماوى – الحرارى بالعامل الوسيط :
Reforming – Thermal and catalytic

التهذيب الكيماوى يعنى إعادة تنظيم الجزئيات بدون التأثير الكبير على الوزن الجزيئى لمادة التغذية والتى هى عموماً النافتا ذات مجال الغليان للجازولين. التهذيب الكيماوى يتم لإنتاج جازولين ذو نوعية عالية (بالنسبة لرقم الأوكتين) وذلك بتسخين النافتا مع عامل وسيط أو بدونه. الجازولين الذى تم تكسيره حرارياً ذو رقم أوكتين منخفض (وهو كذلك غذاء للتهذيب الكيماوى) يتم تعريضه كذلك لإعادة الصياغة أو التهذيب الكيماوى لتحسين نوعيته (أى رقمه الأوكتينى).

إعادة الصياغة يمكن أن تكون حرارية أو باستخدام العامل الوسيط كما فى حالة التكسير. العامل الوسيط بعيداً عن تعجيل العملية يزيد كذلك فى إنتاجية ونوعية الجازولين (رقم الأوكتين). الجازولين المنتج بعملية التهذيب الكيماوى يسمى الجازولين الذى تم إصلاحه (Reformed or formate) الإصلاح الحرارى تم استبداله كلية بالإصلاح باستخدام العامل الوسيط (Catalytic reforming).

التغذية للإصلاح : (Feed for reforming)

التغذية عموماً هى النافتا المنتجة عند التقطير للزيت الخام بدون استخدام عامل وسيط (Straight Run Distillationof crude oil)، عمليات التكسير بالعامل الوسيط وعمليات التكويك. أفضل النتائج يتم الحصول عليها مع النافتا (المنتجة أثناء التقطير للخام بدون عامل وسيط) ذات المحتوى العالى من النفثين (Naphthene).

منتجات إعادة الصياغة :

بجانب المنتج الرئيسى، أى الجازولين الذى تم تهذيبه كيماوياً (Reformed) فإن عملية الإصلاح تنتج كذلك هيدروكربونات خفيفة (غازات)، الهيدروجين وآثار من

المواد ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة جداً. الجازولين المعدل له مجال متسع من الغليان مقارنة بمادة التغذية ويزداد تطايره.

التفاعلات فى الإصلاح بالعامل الوسيط:

حيث أن المواد الأروماتية (Aromatics) لها أعلا رقم أوكتين، والذى يليها هو (Iso-Paraffins). معظم التفاعلات المطلوبة أثناء عملية الإصلاح تميل إلى إنتاج هيدروكربونات ذات رقم أوكتين عالى من تلك ذات رقم أوكتين منخفض. رقم الأوكتين يزداد طبقاً للآتى:

بارافين(paraffin) ← أوليفين (Olefing) ← نفثين (Naphthene)

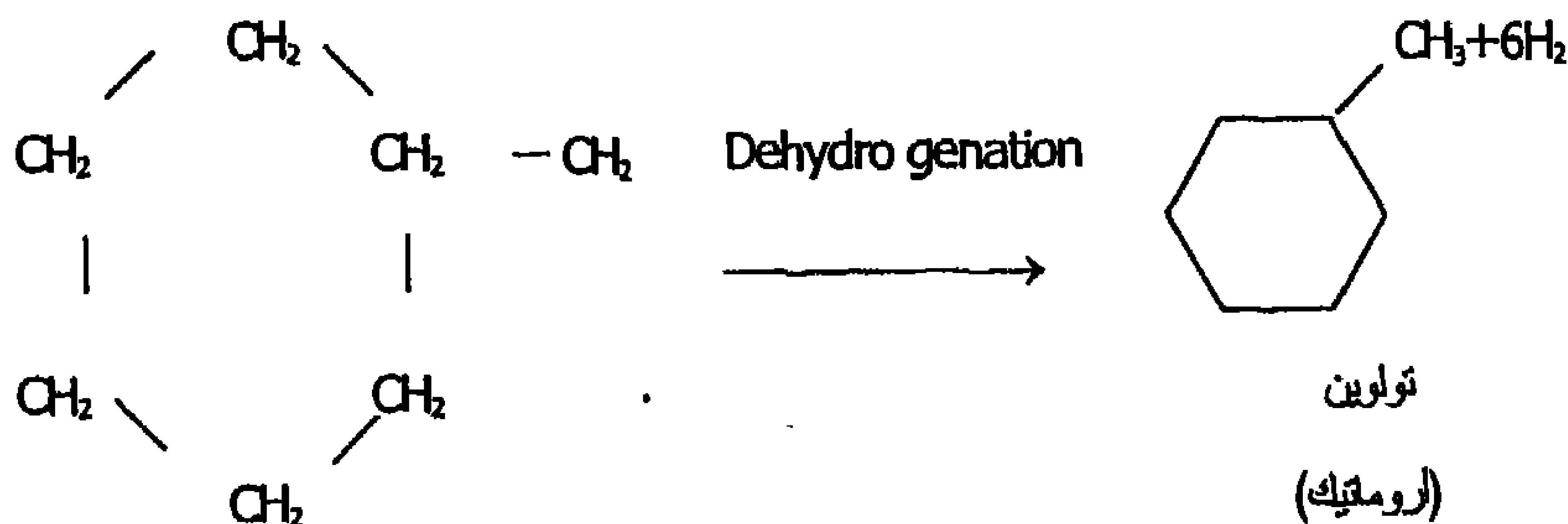
← أيزوبارافين(Iso paraffin) ← أروماتيك (Aromatic)

التفاعل الرئيسى فى عملية الإصلاح هو إزالة الهيدروجين من النفثين (Naphthene) لإنتاج الأروماتيك. تفاعلات أخرى تحدث أثناء عملية التهذيب الكيماوى هذه وهى إزالة الهيدروجين والحلقية (Dehydrocyclisation) للبارافين، (Dehydrogenation , Paraffins).

Iso merisation Hydrocracking dehydroisomerisation

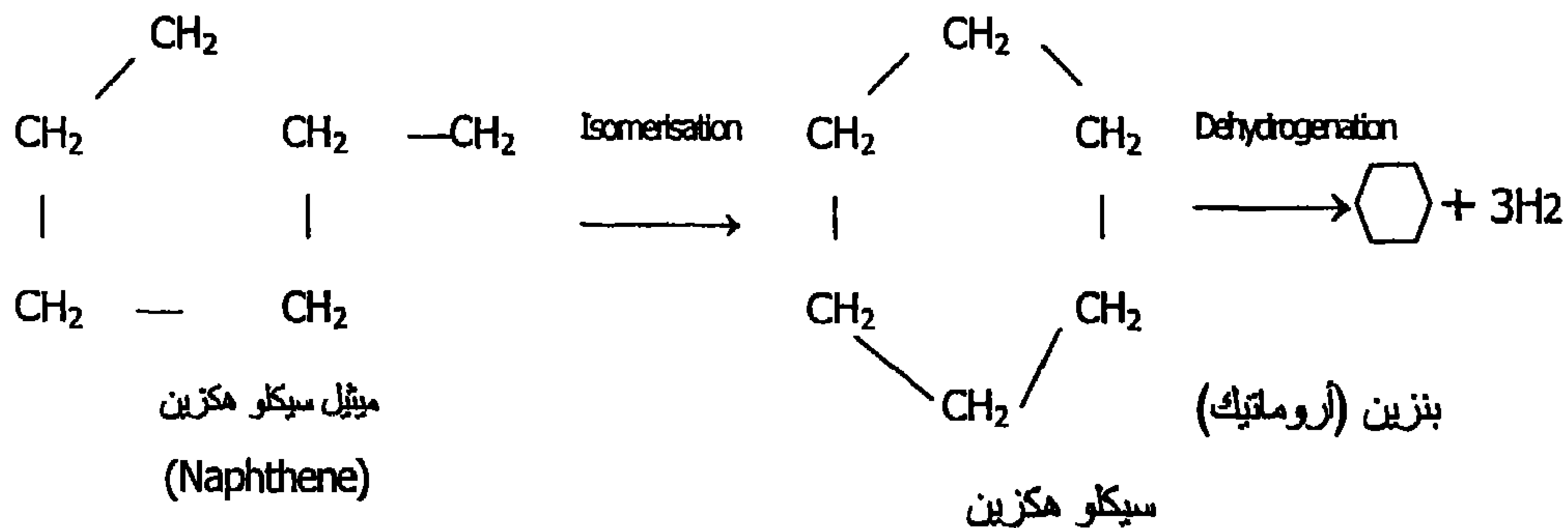
مختلف تفاعلات التهذيب الكيماوى موضحة فى الآتى :

1- Dehydrogenationof Naphthene to aromatic

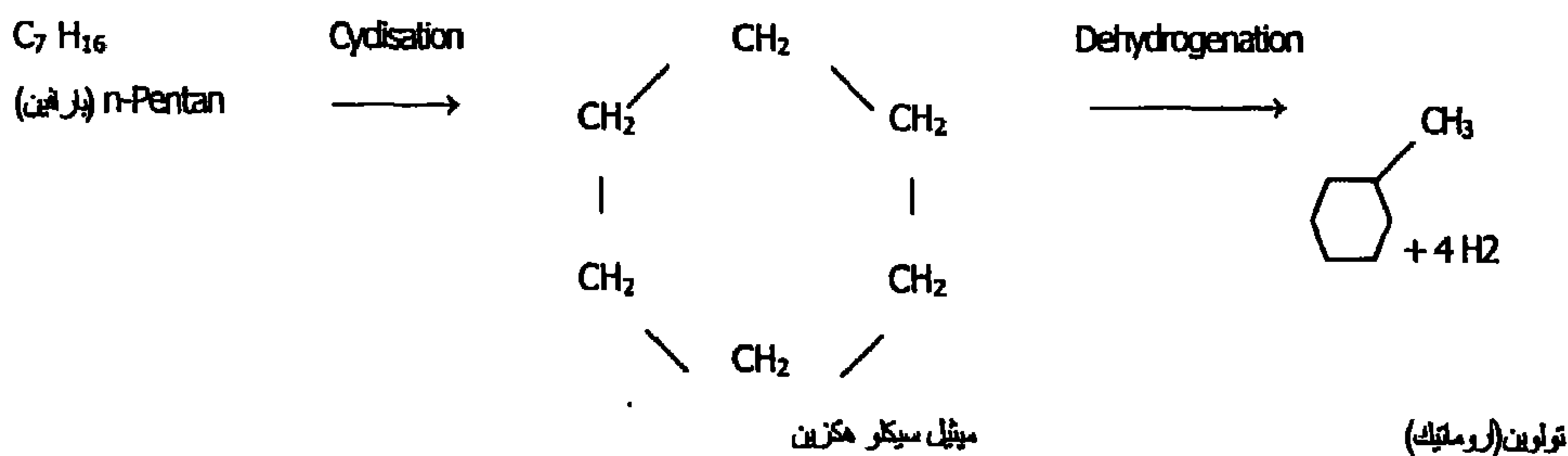


2- Dehydroisomerisation

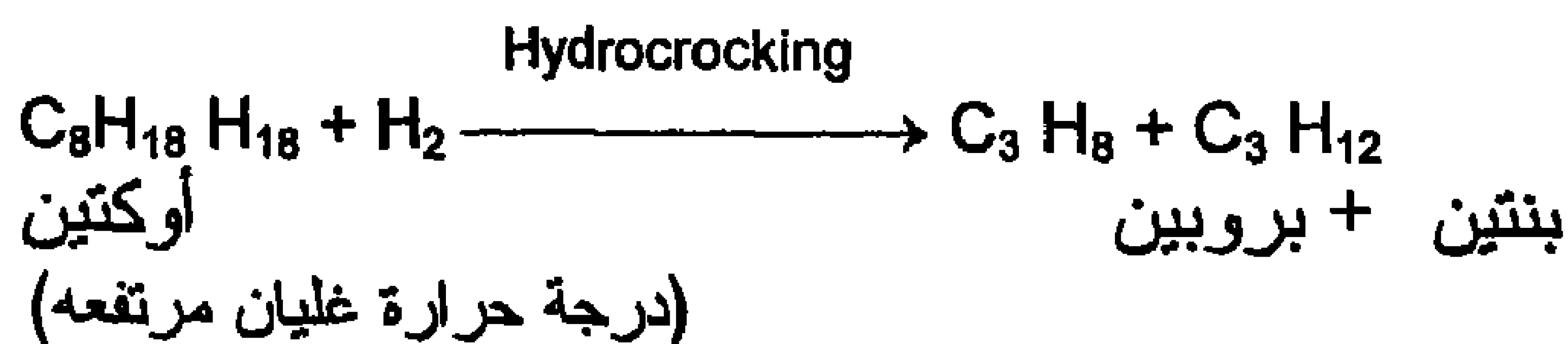
فى تفاعل تيأزمر (Isomerises) الميثيل سيكلوبنتين إلى السيكلو هكزين والذى يفقد الهيدروجين لإنتاج البنزين



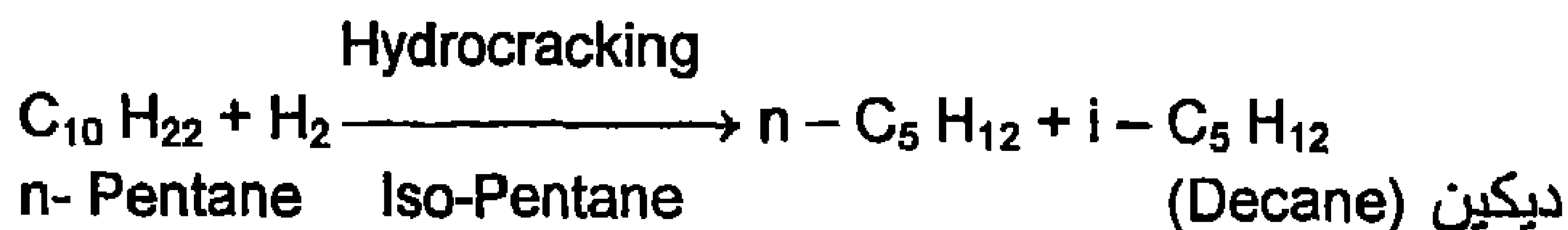
3- Dehydro cyclisationof paraffins to aromatic



4- التكسير الهيدروجينى للبارافينات العالية إلى البارافينات السفلى

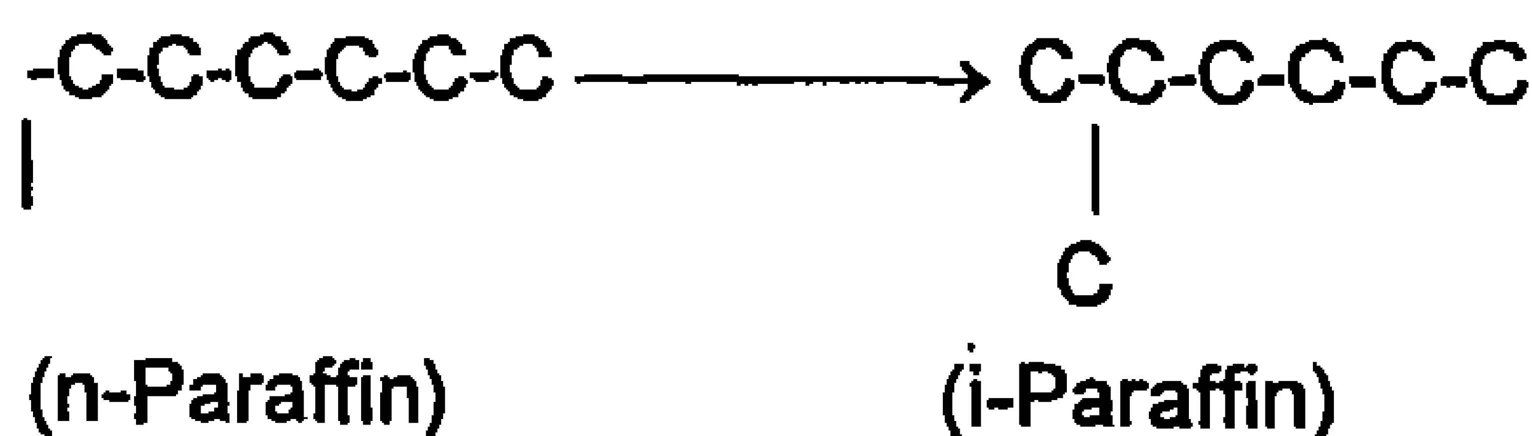


كذلك :

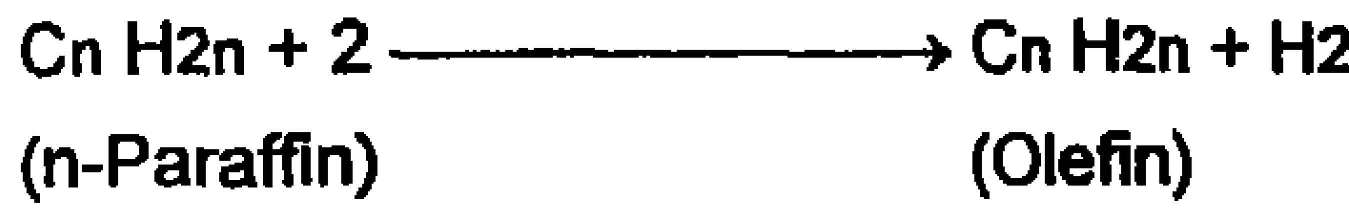


5- أزمرة البارافينات Isomerisationof paraffins

أزمرة البارفينات حيث تتحول البارافينات -n (n-Paraffins) إلى أزمرة البارافينات التى لها رقم أوكتين أعلا .



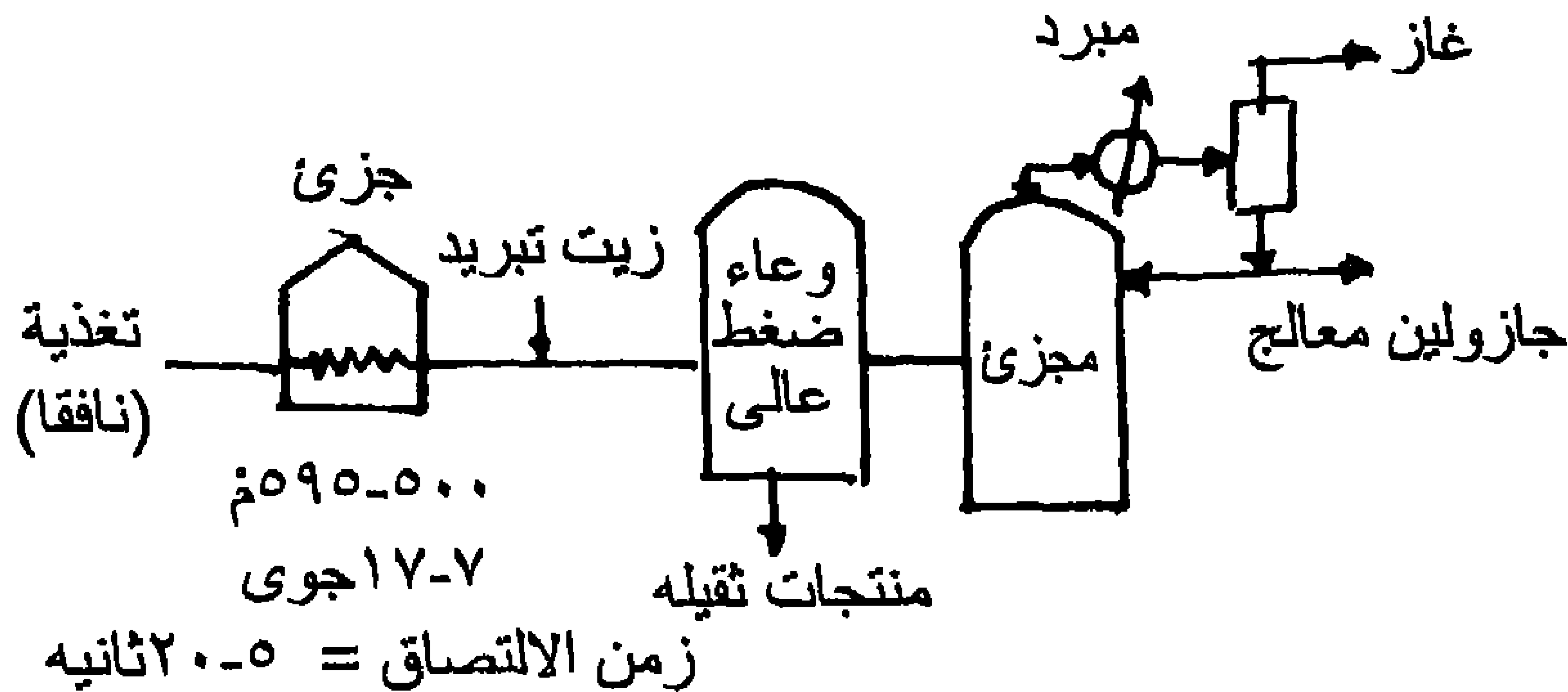
6- إزالة الهيدروجين من البارافينات -n إلى الأولفينز (Olefins)



رغم أن الأولفينات لها رقم أوكتين أعلا مقارنة بالمقابل من البارافينات n، إلا أن التفاعل غير مرغوب فيه لأن الأولفينات المنخفضة تتبلمر لإنتاج مواد صمغية الغير مرغوب فيها.

6- الإصلاح الحرارى : (Thermal reforming)

الإصلاح الحرارى يتم بدون استخدام عامل وسيط ويشبه التكسير الحرارى عند درجة الحرارة المرتفعة والضغط المنخفض. التغذية تكون عادة النافتا (Naphtha) والمنتجات هى غالباً غاز (13-14%) وجازولين (75-80%) ذو رقم أوكتين من 81-86، الباقى بوليمر (صمغ غير مطلوب) وفاقد. مخطط لعملية الإصلاح الحرارى موضح فى الشكل رقم (045



الشكل رقم (45) الاصلاح الحرارى

الإصلاح بالعامل الوسيط : (Catalytic reforming)

الإصلاح أو التهذيب الكيماوى بالعامل الوسيط يستخدم فيه نوعين من العامل الوسيط وهما أكسيد المعدن الغير ثمين مثل (المولبدينوم أوالألومينا المحملة على قاعدة من الألومينا) ونوع أكسيد المعدن الثمين (مثل البلاتين على قاعدة من السيليكا – ألومينا أو الألومينا). البلاتين عامل وسيط أكثر نشاطاً وتفاعلية وهو عامل وسيط تفضيلى، ولكن يحدث له تسمم بسهولة بواسطة المركبات المحتوية على الكبيريت، النيتروجين، الزرنيخ..الخ. ويحتاج إلى معالجة مسبقة لمادة شحنة التغذية لإزالة تلك

الملوثات. العامل الوسيط يمكن أن يكون فى شكل مسحوق، أو كريات (Bead) أو كرات (Pellet).

تستخدم الطبقات الثابتة والمتحركة والطبقة المتميئة فى عمليات الإصلاح بالعامل الوسيط.

الإصلاح هو طبيعى عملية الإمرار الواحد (Once Through process) ظروف المفاعل هى طبيعى فى المجال: درجة الحرارة = 450 - 550°م، الضغط = 15-45 كجرام/سم^2. عمليات طبقة التميؤ والطبقة المتحركة تتم فى مجال درجة حرارة عالية وعند حوالى 15 كجرام/سم^2. الضغط المرتفع حتى 45كجرام/سم^2 يكون لعملية الطبقة الثابتة.

تأثير المتغيرات فى الإصلاح بالعامل الوسيط :

Effect of variables in catalytic reforming

الإصلاح بالعامل الوسيط يتم خلال مجال كبير من ظروف التفاعل، أهمها هو الضغط. متغيرات أخرى معدل تدوير الغاز، درجة الحرارة، السرعة الفضائية وحجم حبيبات العامل الوسيط.

1- تأثير درجة الحرارة:

درجة الحرارة فى الإصلاح بالعامل الوسيط هى فى المجال من 450-550[5]م إذا كانت درجة الحرارة أقل من 450°م عندئذ فإن العامل الوسيط يكون غير نشط بينما إذا زادت درجة الحرارة عن 550°م عندئذ يكون التكسير الهيدروجينى هو السائد - التفاعل الحلقى (Cyclisation) يحدث عند 470- 495°م بينما تفاعل الأزمرة يحدث عند 40- 50°م أعلا من تلك للتفاعل الحلقى. تفاعل إزالة الهيدروجين يحدث حتى 500 - 550°م. عند 700- 800°م، يبدأ تكوين الألوفين (Olefin).

2- تأثير الضغط :

إزالة هيدروجين النفثين (Dehydrgenation Of naphthene) الذى هو تفاعل إصلاح مطلوب والذى يفضل أن يتم عند ضغط منخفض ودرجة حرارة مرتفعة، ولكن، هذه الحالة تساعد على تكوين الكوك والذى يعيق نشاط العامل الوسيط. يمكن خفض ترسيب الكوك بالعامل فى جو من الهيدروجين، زيادة ضغط الهيدروجين، يسبب إبطاء فى ترسيب الكوك. زيادة الضغط للهيدروجين لا تعيق بشدة إزالة هيدروجين النفثين الذى ينتج مواد أروماتية ذات رقم أوكتين عالى. لذلك، فإن الإصلاح بالعامل الوسيط يتم تحت الضغط العالى مع تدوير الهيدروجين المنتج إلى

منطقة التفاعل. مع زيادة الضغط ونسبة تدوير الهيدروجين، فإن إنتاجية الجازولين (عند مستوى أوكتين معين) تنخفض. الضغط القليل مسموح به مع مادة الغذاء ذات درجة غليان منخفضة والتى لها استعداد منخفض لتكوين الكوك.

3- تأثير حجم حبيبات العامل الوسيط :

بالنسبة للعوامل الوسيطة عالية النشاط، يكون الجزء الداخلى غير مؤثر حيث يحدث التفاعل قبل احتراق مواد التفاعل (Reactant) نحو القلب. فى هذا الموقف، يزداد نشاط العامل الوسيط مع صغر حجم الحبيبات. بالنسبة للبلاتين كعامل وسيط يكون التأثير كبيراً عند إقرار حجم الحبيبات، فإنه يتم موازنة نشاط العامل الوسيط مقابل الانخفاض فى الضغط خلال طبقة العامل الوسيط.

4- تأثير المواد القليلة جداً فى شحنة الغذاء:

Effect of trace materials in feed

زيادة الكبريت فى شحنة الغذاء تعيق عملية إزالة الهيدروجين وتنشط التكسير الهيدروجينى فوق البلاتين كعامل وسيط لذلك يقل إنتاجية المنتجات السائلة. كذلك فإن التركيز العالى للكبريت يعجل من إعاقة نشاط العامل الوسيط خاصة عند الضغط المنخفض للهيدروجين.

وجود النيتروجين فى الغذاء مع وجود البلاتين كعامل وسيط لوحدة الإصلاح يعيق إتمام الحلقية مع إزالة الهيدروجين (Dehydrocyclisation) للبارافين والتكسير الهيدروجينى.

الهاليدز (Halides) (نظير الهالوجين) تزيد من نشاط البلاتين على ألومينا العامل الوسيط، وتركيزها القليل فى العامل الوسيط ضرورى للعمل الجيد، ولكن إذا كان تركيز الهاليدز عالى جداً فإنه ينتج تكسير هيدروجينى متزايد. الهاليدز ليست ضرورية عند استخدام أساس سيليكا-ألومنيا للعامل الوسيط.

المعادن مثل الرصاص والزرنيخ تسبب التسمم للعامل الوسيط. كذلك فإن (Tetraethyl lead) يعتبر سام للعامل الوسيط.

الإنتاجية فى الإصلاح بالعامل الوسيط تتوقف على شحنة التغذية، العامل الوسيط، ظروف التشغيل. إذا كانت التغذية تحتوى على النفثين من 15-25% عندئذ فإن المنتج سيحتوى 11-18% بتخزين، 18-20% تولوين، 22-24% إكزايلين (Xylene). مع زيادة حدة العملية تزداد الإنتاجية على حساب النوعية (أى أن رغم الأوكتين يقل).

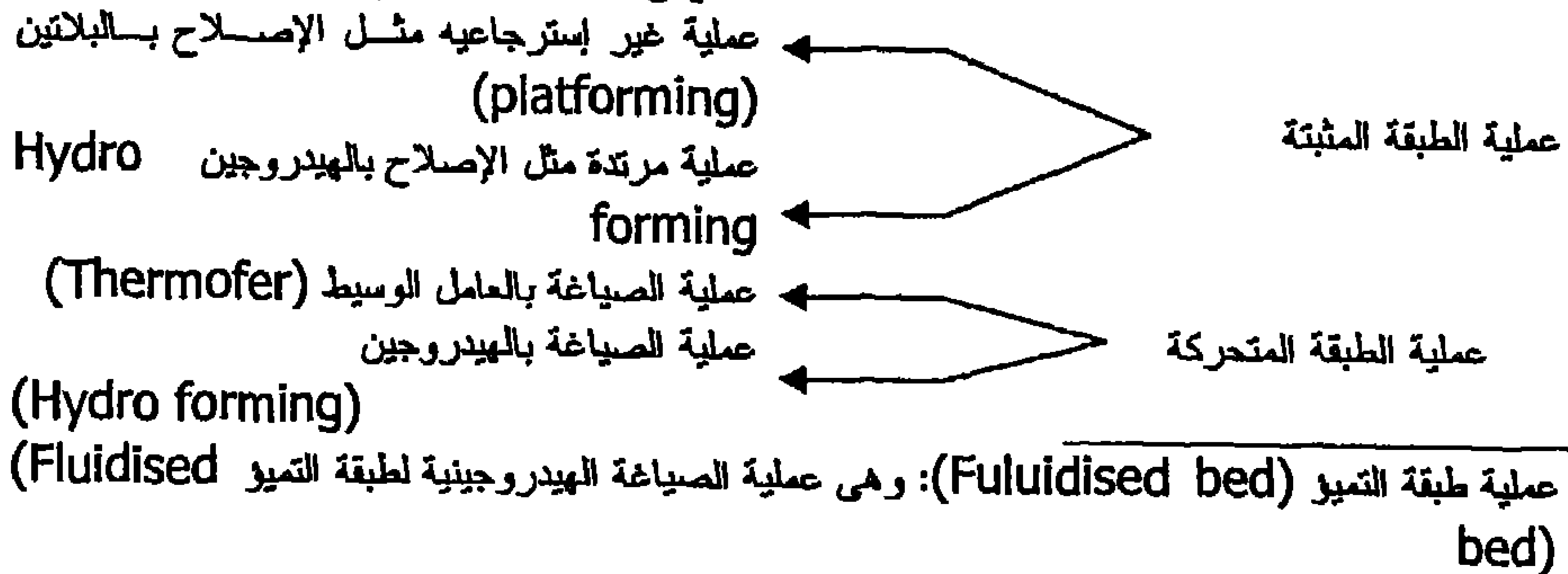
فى مثال لإصلاح النافتا بالعامل الوسيط ذات مجال غليان من 85- 180 ْم، فـإن الإنتاجية هى كالآتى:

مكون الجازولين = 84% ، الهيدروجين = 11%

المواد الغير مشبعة = 4% ، الفقد = 1%

العمليات التجارية للإصلاح بالعامل الوسيط :

Commercial catalyst reforming processes:



عملية طبقة التميو (Fuluidised bed): وهى عملية الصياغة الهيدروجينية لطبقة التميو (Fluidised bed)

1- العمليات ذات الطبقة الثابتة الغير استرجاعية حيث الإصـلاح باسـتخدام البلاتين كعامل وسيط: Non-Regenerative fixed bed platforming process:

أحد العمليات الأكثر استخداماً باستخدام العامل الوسيط فى الإصلاح هى العمليـة الغير استرجاعية باستخدام البلاتين كعامل وسيط، حيث المستخدم هو نظام من 3-5 مفاعلات. العامل الوسيط هو البلاتين وهالوجين (الطبيعـى هـو Platinic chloride). العامل الوسيط لا يتم استرجاعة فى الموقع ولكن يتم استبداله عندما لا يمكـن زيـادة درجة حرارة التشغيل بعد ذلك للمحافظة على رقم الأوكتين للجازولين المنتج. عمـر العامل الوسيط 200 برميل (أى 7000 جالون إنجليزى) من التغذية لكل رطـل مـن العامل الوسيط، هذا ما تم تسجيله.

النافتا السابق تسخينها مع نقطة نهاية 190 ْم يتم خلطها مع دورة الغـاز الغنيـة بالهيدروجين وتسخينها المسبق جزئياً بحرارة غير مباشرة. التسخين المسبق النهـائى يتم فى فرن التسخين المسبق والتغذية نحو المفاعل تكون عند درجة حرارة مـا بـين 455 ْم إلى 530 ْم. كما تستخدم ضغط من 33-47 كجرام/سم^2. السـرعة الفـضائية للمفاعل تختلف ما بين 1.5 إلى 5حجم التغذية فى الساعة لكل حجم من العامل الوسيط. دورة الغاز الغنى بالهيدروجين يتم إزالة الرطوبة منهـا وتحريرهـا مـن كبريتيـك الهيدروجين بالغسيل باستخدام المونو إيثانول أمين، (Monoethanol amine).

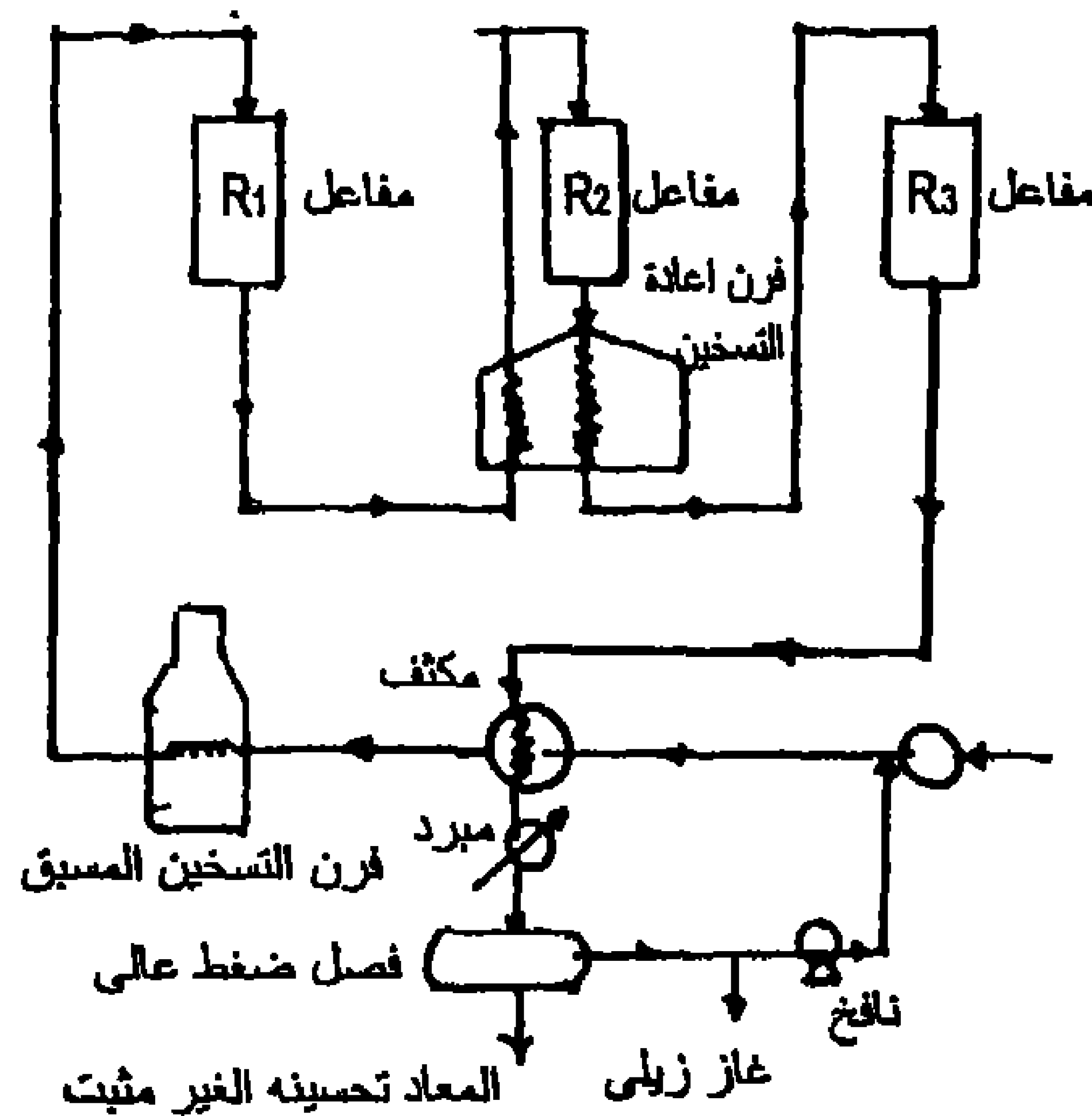
المنتج بعد المرور خلال المكثفات التى تعمل بتبريد الماء يدخل نحو وحدة الفصل ذات الضغط العالى حيث يتم استعادة المواد التى تم إصلاحها والغير مثبتة. معظم جزء الغاز يتم تدويره بينما الغاز (Tail gas) الباقى يرسل إلى نظام الامتصاص لإزالة C_4 والهيدروكربونات العالية. التفاعلين الهامين هما التحول إلى الأروماتيك (Aromatisation) (وهو ماص للحرارة) والذى يحدث أساساً فى المفاعل الأول، والتكسير الهيدروجينى (Hydrocracking) (وهو منتج للحرارة) والذى يحدث فى المفاعلات التالية.

إنتاجية الجازولين ورقمه الأوكتينى يتغير طبقاً لشدة عملية الإصلاح (مثل درجة الحرارة والضغط أساساً). إعادة صياغة عينة النافتا أعطى النتائج الآتية :

شدة منخفضة – إنتاجية الجازولين = 91.5% ورقم الأوكتين = 85 بدون رصاص

شدة عالية – إنتاجية الجازولين = 85.2% ورقم الأوكتين = 95 بدون رصاص

إصلاح العامل الوسيط (Catforming) هى عملية تشبه لعملية الإصلاح والتى تسمح بتجديد العامل الوسيط فى الموقع، الفترات بين التجديد تتراوح ما بين عدة شهور حتى عام. مخطط لعملية إصلاح العامل الوسيط موضح فى الشكل (46).



شكل رقم (46) مخطط للتحسين بالعامل الوسيط

عملية الإصلاح الهيدروجينى بالطبقة الثابتة المجددة :

Regenerative fixed bed hydroforming process:

فى هذه العملية يستخدم العامل الوسيط المحتوى على 8-10% مولبدنيوم على حامل من الألومينا. تستخدم درجة حرارة من 480- 540°م وضغط من 14-20كيلو

جرام/سم^2. طبقات العامل الوسيط يتم تجديدها بعد 4-8 ساعات عمل. يتم التجديد للتدفق العلوى والتدفق السفلى للإمساك بدرجة الحرارة عند 565- 595 ْم. تتم المحافظة على الضغط الجزئى العالى للهيدروجين خلال عملية الإصلاح الهيدروجينى بتدوير الهيدروجين المنتج من عملية سحب الهيدروجين من النفثين (naphthene) وتحليق (Cyclisation) البارافينات (pararffins). كذلك تحدث عملية إزالة الكبريت حيث يزال معظم الكبريت الموجود فى شكل كبريتيد الهيدروجين. إنتاجية الجازولين تزيد عن 75% عند رقم أوكتين من 80-85 (بدون رصاص).

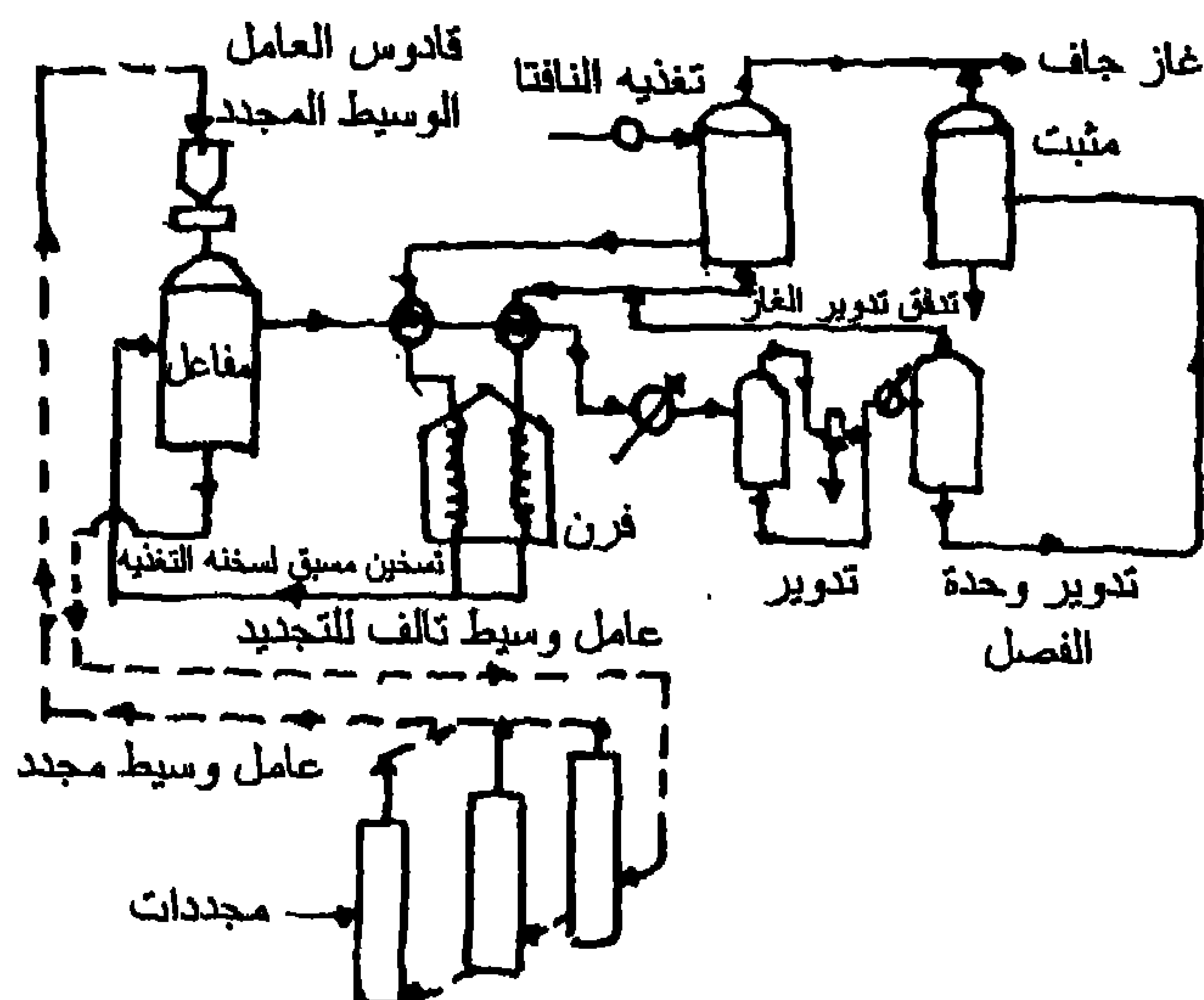
عملية الإصلاح الحرارى باستخدام العامل الوسيط والطبقة المتحركة:

Thermofer catalytic reforming (TCR) Moving Bed process:

فى هذه العملية يستخدم مفاعل واحد يعمل عند 12كجرام/سم^2 ودرجة حرارة 510-540 ْم. يستخدم فرن تجديد العامل الوسيط الذى يعمل عند الضغط الجوى ودرجة حرارة 540- 570 ْم، لإزالة الكوك من العامل الوسيط المجدد. يستخدم العامل الوسيط فى شكل حبيبات صغيرة ويحتوى حوالى 32% كروميا على قاعدة من الألومينا. نظراً لأنه إلى حد ما مقاوم للسميات فى شحنة الغذاء، فإنه لا تكون هناك ضرورة للمعالجة المسبقة لشحنة الغذاء.

بعد التسخين لكل على حدة، فإن شحنة التغذية وتدوير البخار (Recylclesteam) يتم جمعها ودخولها المفاعل. السرعة الفضائية للمفاعل تظل عند 0.7 حجم الزيت فى الساعة لكل حجم من العامل الوسيط. نسبة العامل الوسيط إلى الزيت (بالحجم) هى 0.3. يتم تبريد المنتجات ثم إرسالها إلى برج التجزئة حيث يتم فصل تيار تدوير الغاز والسائل الذى تم إصلاحه. يتم حقن العامل الوسيط من قمة القادوس وبعد التحرك إلى أسفل المفاعل يتحرك نحو قائمة عدم ارتفاع الضغط (Depressurising Leg) ثم إلى المجدد. حوالى 25 طن/الساعة من العامل الوسيط تدور فى وحدة الإصلاح (Reformer) المصممة لـ 15000 برميل من النافتا/ اليوم. المعدل العادى لتآكل العامل الوسيط هو حوالى 0.2 رطل/البرميل من شحنة التغذية.

مخطط لعملية الإصلاح الحرارى بالعامل الوسيط والطبقة المتحركة فى الشكل رقم (47).



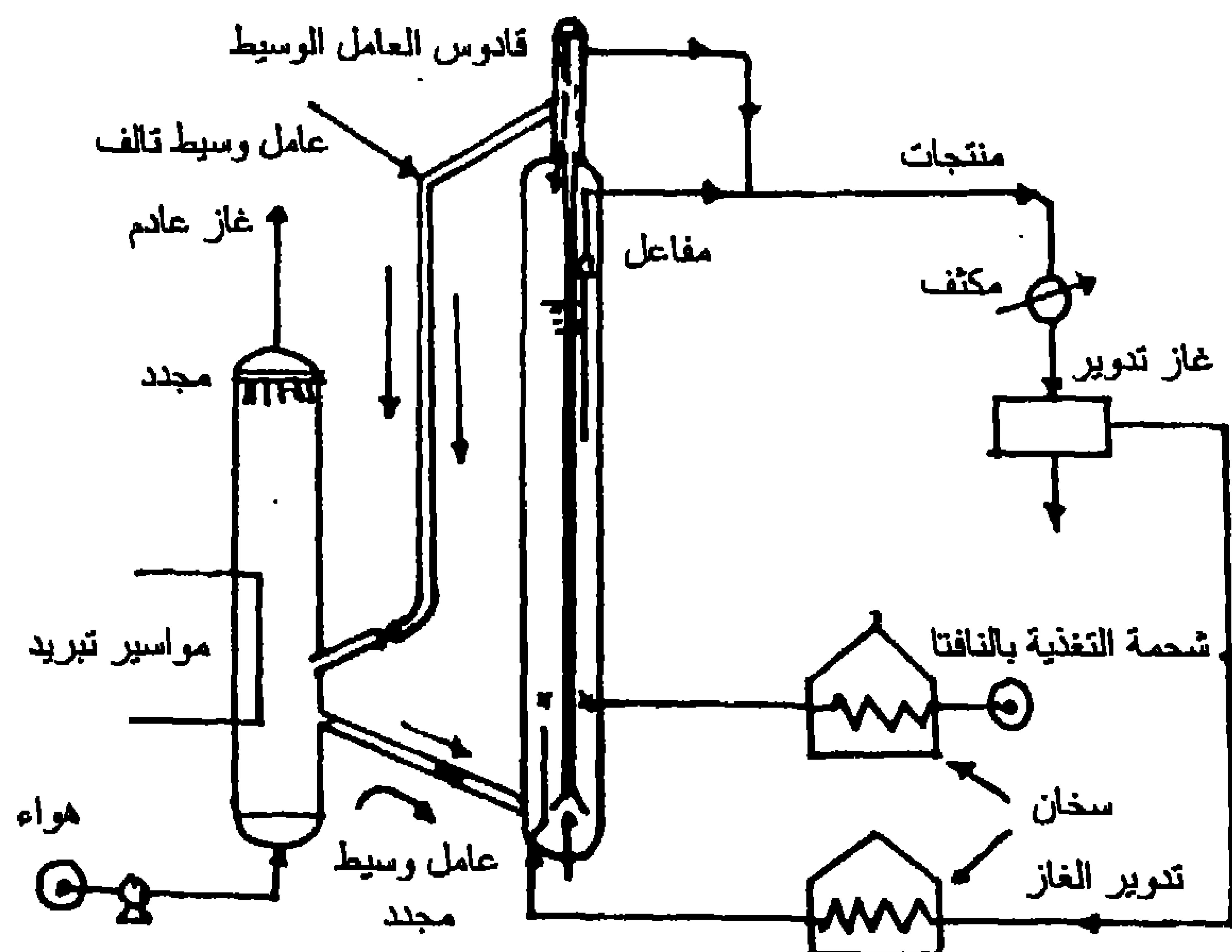
شكل رقم (47) نظام التحسين بالعامل الوسيط والطبقة المتحركة

عملية الإصلاح الهيدروجينى بطبقة التميؤ :

Fluidised bed hydroforming process:

فى هذه العملية يتم تدوير بودرة عامل وسيط المحتوية على 10% مولبدينا (Molybedna)، 90% ألومينا ما بين المفاعل والمجدد (Regenerator) بطريقة وتقنية التميؤ (Fluidised). وحدات الإصلاح الهيدروجينى السائلة تعمل عند 480°م، 14-20 كجرام/سم^2 (البعض فى شكل وحدة ثابتة الطبقة).

لاستمرار درجة حرارة هذا التفاعل مع إمداد حرارة الامتصاص للتفاعل، فإن تدوير الغاز يتم تسخينه إلى 650°م. درجة حرارة شحنة التغذية يتم المحافظة عليها عند أقل من 540°م لخفض التكسير الحرارى. التميؤ (Fluidisation) يمكن من التحكم فى درجة الحرارة فى المفاعل قريباً جداً بما يمنع الإصلاح الزائد مع إنتاج الغازات الذى يحدث فى وحدات الطبقة المثبتة (Fixed bed) بالمثل، درجة حرارة التجديد يمكن التحكم فيها باستخدام لفات أنابيب التبريد (Cooling cols) فى وحدة التجديد. معدل تدوير العامل المساعد هو حوالى واحد كيلو جرام عامل وسيط لكل كيلو جرام من شحنة النافتا. إنتاجية الجازولين هى حوالى 80% برقم أوكتين 95 (بدون رصاص) والذى يمكن الحصول عليه بهذه العملية. مخطط لوحدة الإصلاح الهيدروجينى بطبقة التميؤ موضح فى شكل رقم (48).



شكل رقم (48) التحسين الهيدروجينى بطبقة التيموز

الفصل التاسع عشر

البلمرة، الالكلة والازمرة

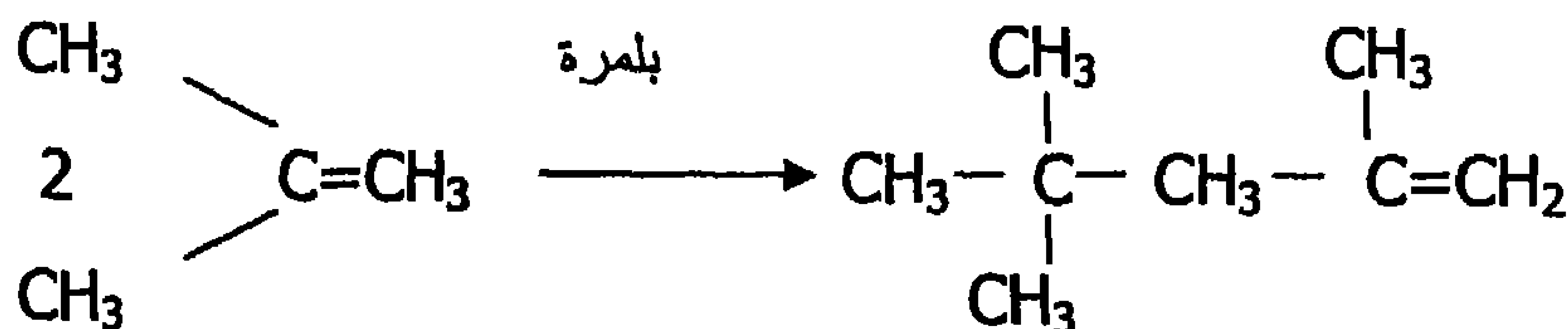
Polymerisation, alkylation and isomerisation

19

1. البلمرة : Polymerisation

الغازات المنتجة من عملية التكسير تكون غنيـــة بالأولفينـــات C_2 و C_4 (أى -Iso propylene, Iso butylenes). هذه الغازات يحدث لها بلمرة فىوجود عامـــل وســـيط (مثل حامض فوسفوريك أوحامض كبرتيك) عند درجة حرارة مناسبة وضغط مناسب لإنتاج منتجات من الجازولين ذو مجال غليان غنى بهديروكربونات التسلسل المتشعب (Branched – chain hydrocarbons).

مثل :



ISO- Butylene Di-Iso butylene

الهيدروكربونات السائلة العالية المنتجة (من خلال بلمرة هيدروكربونات الأوليفيتية الغازية المنخفضة) فى مجال غليان الهيدروجين يـــسمى الجـــازولين الـــذى يتبلمـــرة (Polymer gasoline). لذلك، فإن عملية البلمرة هى أساس لإنتاج الجازولين المتفـــوق وهي تسد نقصا ومكملة للتكسير الحرارى والتهذيب الكيماوى.

البلمرة من نوعين وهما البلمرة بالحرارة والبلمرة بالعامل الوسيط. فـــى البلمـــرة الحرارية (التى تتم بدون استخدام للعامل الوسيط) تو

جد عمليتين وهما البلمرة الحرارية الوحيدة المتكاملة (unitary) والبلمرة الحرارية عديدة اللفائف (Multiplecoil).

البلمرة الحرارية : (Thermal polymerization) .

فى البلمرة الحرارية الوحيدة المتكاملة الغازات (المحتوية أساساً البروبين، البروبيلين، البيوتين والبيوتيلين) من وحدة التكسير يتم تعريضها للمبلمرة عند درجة حرارة 510- 595°م وضغط 70-130كجرام/سم^2. المنتجات السائلة المنتجة هى بوليمر الجازولين زيت الغاز (السولار). فى البلمرة الحرارية عديدة اللفائف يتم تعريض مواد التغذية من الغازات الأوليفينية (Olefinic) + الغازات البارافينية (paraffinic) إلى البلمرة عند 480- 705°م وعند ضغط 3-55 كجرام/سم^2. البلمرة تحدث فى ثلاث مراحل. فى المرحلة الأولى تتبلمر الهيدروكربونات الأوليفينيك (Olefinic). فى المرحلة الثانية يتم تكسير كلاً من اليهدروكربونات الأوليفينية المتبلمرة ومتبقى الغاز المحتوى على غاز بارافينى بعد البلمرة. فى المرحلة الثالثة، يتم بلمرة اليهدروكربونات الأوليفينية المنتجة من المرحلة الثانية. المنتجات التى يتم الحصول عليها هى الجازولين، زيت الوقود (الديزل) والقار.

رغم أنه يمكن إنتاج بوليمر الجازولين من أى هيدروكاربون (سواء كان أوليفينى Olefinic) أو بارافينى (Paraffinic)، فإنه يلزم ظروف شديدة الصعوبة للغازات البارافينية الأخف من البيوتين (Butane). إنه ليس من الضرورى تحويل كل من (Butane and butene) المنتجة فى وحدة التكرير ذلك لأنه يمكن خلطهما فى الجازولين بنسبة حتى 10%.

البلمرة بالعامل الوسيط : (Catalytic polymerization)

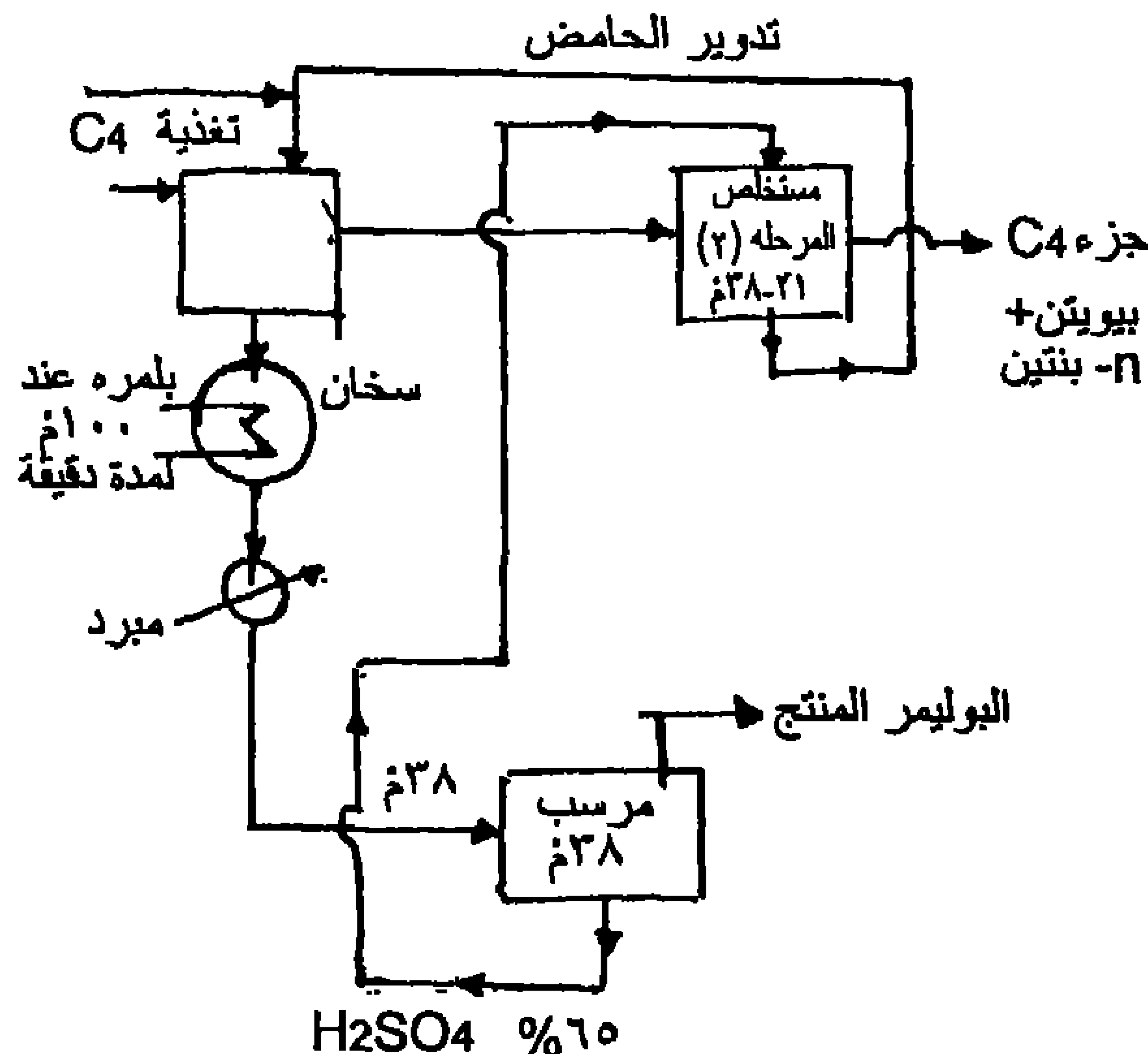
أصل عملية بلمرة بالعامل الوسيط استخدمت حامض الكبريتيك كعامل وسيط. توجد عمليتين تحت هذا العنوان وهما عملية الحامض البارد وعملية الحامض الساخن.

عملية حامض الكبريتيك البارد: (Cold sulphuric acid process)

فى هذه العملية تتم بلمرة الأيزوبيوتين (i-butene) تفضيلياً إلى Tri-isobutylene, Di-iso butylenes تتكون من عملية الحامض البارد من خطوتين أى استخلاص (i-butene) يليه البلمرة. تتم عملية الاستخلاص بواسطة 56% حامض كبريتيك عند 21- 38°م على مرحلتين. يتم عزل مجال الاستخلاص (Extract) وتسخينه إلى حوالى 100°م لمدة دقيقة واحدة لإحداث البلمرة. يتم بعد ذلك التبريد إلى 38°م وعزل المنتج من الحامض (العامل الوسيط) بالترسيب. تحول (i-butene) هو حوالى 90%.المنتج هو عموماً 75% مركب مزدوج الصيغة الجزئية أى ذو جزءين، (di Isobutylene)

(Dimer) زائد 25% مركب ثلاث الصبغة الجزيئية أى ذو ثلاثة جزئيات Trimer أى (Tri-isobutylene)

مخطط لعملية الحامض البارد موضح فى الشكل رقم 49.



الشكل رقم (49) عملية البلمرة بالحامض البارد

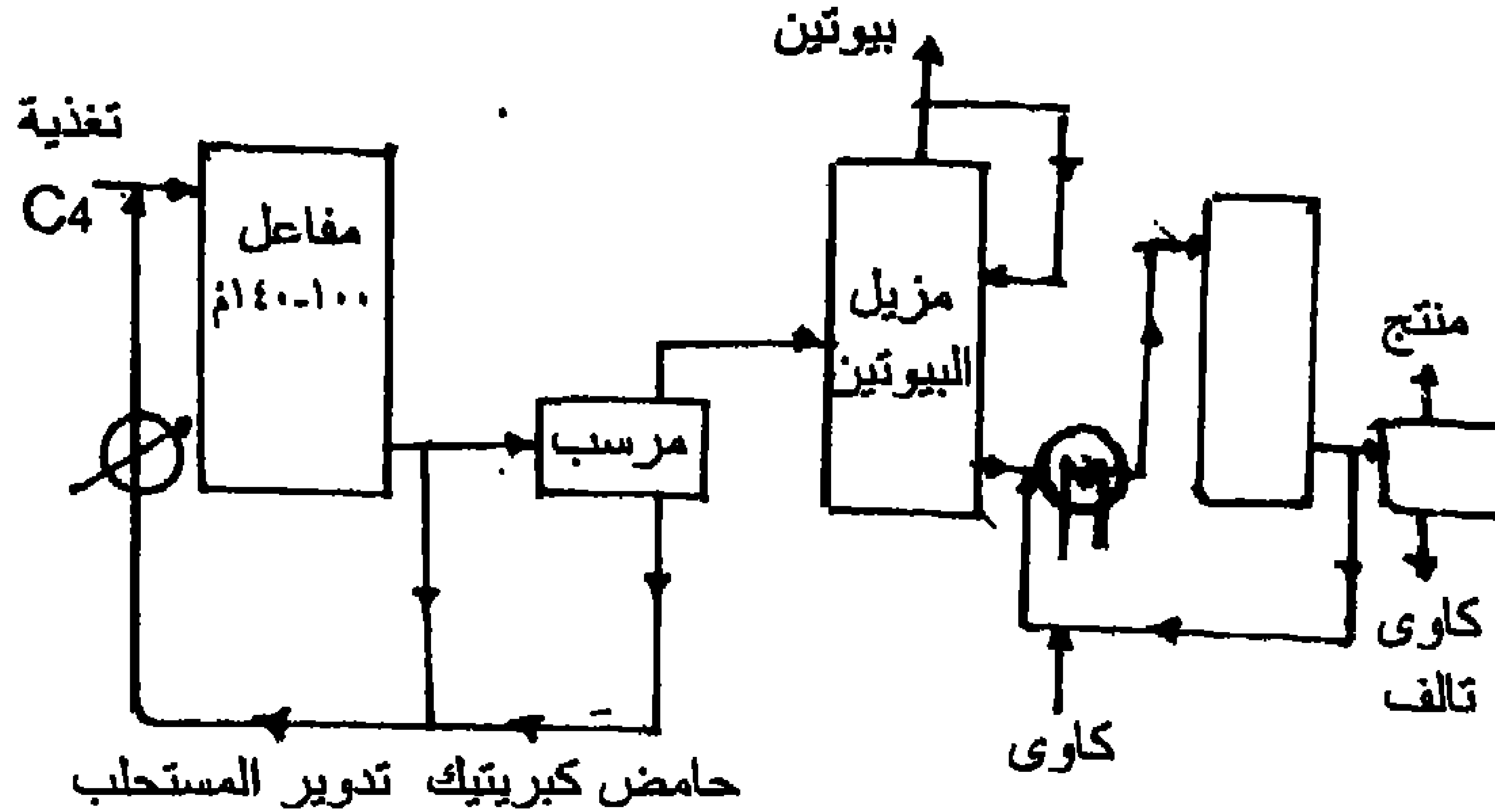
عملية الحامض البارد لها أهمية كذلك فى تحضير شحنة التغذية لصناعة (Butadiene). Iso-butene الذى يتداخل مع إنتاج البيوتادادى إين يزال خلال طريق الحامض البارد من (Butanes – butanes).

عملية الحامض الساخن : Hot acid process

فى عملية الحامض الساخن فإن كل (Butenes) تتبلمر (عكس عملية الحامض البارد التى تبلمر فقط i-butene). فى هذه العملية يتم الاستخلاص (Extraction) والبلمرة فى خطوة واحدة عند حوالى 100– 140 °م. يتم تدوير مستحلب الهيدروكاربون – الحامض خلال المفاعل للخفض إلى تركيز (Iso-butene) فى التغذية. التدوير ينشط البلمرة الإسهاميه (Copolymerisation) لمادة (i-butene) الأكثر تفاعلية ونشاطاً مع مادة (n-butenes) الأقل تفاعلية ونشاطاً بما يحسن من الإنتاجية. يتم ترسيب الخارج من المفاعل لفصل المنتج من العامل الوسيط، الذى يتم إعادة تدويره. يتم تجزئة المنتج للتخلص من (Butenes) ثم التحلل المائى (Hydrolysed) باستخدام الصودا (caustic) لكسر أى مواد حامضية. عند زمن التصاق 10–15 دقيقة، فإن لكل (I-butene) وكمية

مساوية من (n-butenes) يتم تحويلها. المنتج يحتوى من 90-95% (Octenes) أوكتينات.

مخطط يوضح عملية الحامض الساخن فى الشكل رقم 50



الشكل رقم (50) عملية البلمرة بالحامض الساخن

المنتجات المبكرة من وحدات بلمرة حامض الكبريتيك كان يتم تجزئتها لفصل الـ (Dimers) التى كانت عندئذ قد تم هدرجتها لإنتاج مكونات جازولين الطائرات. باستثناء لتلك الوحدات التى أعدت شحنة الغذاء لإنتاج (Butadiene)، فقد تحولت بعد ذلك وحدات التصنيع بالحامض البارد إلى التصنيع بالحامض الساخن، بسبب المعدل العالى لإنتاج الأخير.

عملية البلمرة بحامض الفوسفوريك:

Phosphoric acid (H_3 PO_4) polymerization process:

فى هذه العملية للبلمرة بالعامل الوسيط. حامض الفوسفوريك (H_3PO_4) المستخدم كعامل وسيط يكون من أربعة أنواع – منهم ثلاثة أنواع باستخدام العامل الوسيط الصلب والرابع باستخدام حامض الفوسفوريك السائل..العامل المساعد التجارى الصلب يشمل (ا) حامض فوسفوريك على تراب دياتومى Kieselguhr أو سليكا (ب) Copperpyrophosphate على الفحم النباتى. ولكن، أخيراً هو استخدام حامض الفوسفوريك السائل كعامل وسيط للبلمرة. حامض الفوسفوريك السائل يستخدم دائماً مع 2% بخار لمنع تكون (Meta and para phosphoric acid) لعدم نشاطهم وتفاعليتهم.

يتم تسخين الغذاء (Feed) لإزالة كبريتيد الهيدروجين والكحول الكبريتى (Mercaptans) والذى فى حالة خلاف ذلك سوف تدخل المنتج وتقلل من معدله الأوكتينى. يتم غسيل الغذاء بمادة كاوية (Caustic) لإزالة H_2S والمركبتات ثم عندئذ الغسيل بالماء لإزالة الأساس

العضوى وأى حمل للمادة الكاوية التى تحدث تسمماً للعامل الوسيط. كلاً من شـحنة الغـذاء وماء الغسيل يجب أن يكونا خاليان من الأكسجين المذاب ذلك لأنه ينشط الترسيب لأى مـادة ذات خصائص القار (Tarry) على العامل الوسيط.

نظراً لأن وحدات البلمرة تعمل عند ضغط مرتفع، فإن ترسيب الكوك على حبيبات العامل الوسيط الصلب يقل كثيراً، لذلك فإنه لا يتم توفير إمكانيات تجديد وإعادة تنشيط العامل الوسيط. معظم الوحدات تستخدم العامل الوسيط الصلب.

بعد المعالجة الأولية لشحنة الغذاء، فإنه يتم مرورها فوق طبقة من العامل الوسيط عند درجة حرارة 150- 225°م وضغط من 10-80 جوى. تحويل الأليفـين (Olefin) إلى الجازولين هو بنسبة 85% أو أكثر. لإزالة الحرارة الكبيرة الناتجة من التفاعـل (Exothermic) فإن تدفق الأوليفين الضعيف (أى تبريد البارافين C_3 ,C_4) يتم تـدويره ليعمل كماص للحرارة للتحكم فى درجة حرارة التفاعل. عند استخدام سائل حـامض الفوسفوريك كعامل وسيط، فإنه سيتم استبدال مفاعل الطبقة المحشوة بحوض التفاعل. فى هذه الحالة، يتم التحكم فى درجة الحرارة بتدوير العامل الوسـيط لـسائل خـلال المبرد.

مثال لظروف العملية فى المفاعل المحتوى على حبيبات العامل الوسيط الـصلب للبلمرة هى 230°م و 60-70 ضغط جوى. بالنسبة لشحنة الغـذاء الغنيـة بـ C_3 200°م، 40-45جوى. لشحنة الغذاء الغنية بـ C_4، التدفق البارد هو C_4-C_3 بارافينـات للتبريد والإحكام تركيز الأوليفين فى الفاعل عند 25-30%. ما بعد هذا التركيز فـإن البلمرة تكون عنيفة. المنتج يكون له رقم أوكتين 80-81. مخطـط لوحـدة البلمـرة بحامض الفوسفوريك موضحة فى الشكل (رقم 51).

شكل رقم 51 وحدة البلمرة بحامض الفوسفوريك

تأثير ظروف التفاعل:

تحويل الأوليفين (Olefins) إلى بلمرات يتوقف على درجة الحرارة، الضغط زمن التفاعل، نشاط العامل الوسيط ومكونات شحنة الغذاء. معدلات التفاعل تزداد مع زيادة درجة الحرارة، ولكن درجة الحرارة المترفعة تزيد من معدل تراكم الرواسب من القار على العامل الوسيط بما يقلل من عمر استخداماته.

زيادة الضغط تزيد التحول بزيادة زمن الالتصاق. الضغط العالى يمكن من استخدام درجات حرارة منخفضة وبذا يقل تكوين البلمرات الثقيلة والكوك.

زمن التفاعل يجب أن يكون طويلاً بما يكفى لإعطاء التحويلات الكافية، ولكن ليس طويلاً بالقدر الذى يمكن من إنتاج سلاسل من البوليمر طويلة جداً لتكون ضمن الجازولين.

معدل التفاعل يختلف للعديد من الأوليفينات (Olefins)، والأكثر نشاطاً هو Iso-Butene وهو يعجل البلمرة لـ n-Butene والذى بالتالى يعجل بلمرة Propene.

نوعية ناتج البلمرة : (Polymerisation product Quality)

بوليمر الجازولين ثابت كيماوياً، وهو وقود نظيف الاحتراق وله نوعية أوكتين مرتفعة. وهو عادة خليط من البلمرات، أساساً (Dimers and Trimers). مع التغذية المناسبة فإن الذى يسود هو (Trimers) بينما عند التغذية بـ (Butene)، فإن المكونات الرئيسية هى (Dimers).

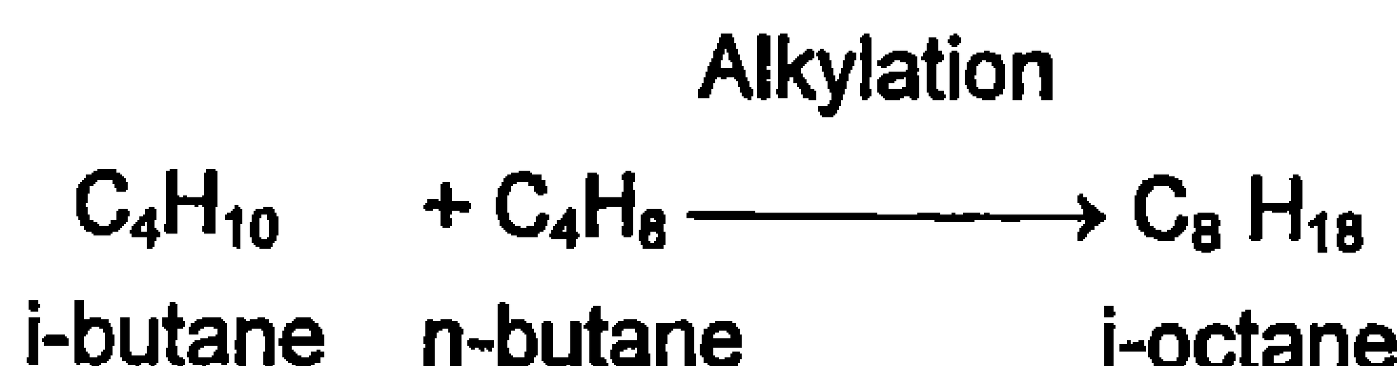
عمر العامل الوسيط: (Catalyst life)

عمر العامل الوسيط يتراوح ما بين 100 إلى 200 جالون من البوليمر لكل رطل من حامض الفوسفوريك على تراب الدياتوم (Kieselguhr) وما بين 100 إلى 150 جالون لكل رطل من بيروفوسفيت النحاس. عمر العامل الوسيط فى عملية حامض الفوسفوريك السائل يزيد 45 جالون للبوليمر لكل رطل من الحامض.

الألكلة : Alkylation

الألكلة هى استبدال شق اليفاتى هيدروكربونى بالهيدروجين فى مركب عضوى حلقى. وبتعريف آخر هى التفاعل الذى فيه تضاف مجموعة إلى مركب. فى تكرير البترول، فى الحالة الطبيعية فإنه يعنى تفاعل الأوليفين Olefin مع (I-paraffin) لإنتاج (i-paraffin) أضخم وله رقم أوكتينى أعلا.

فى مثال لعملية الألكلة، يتم تفاعل (i-paraffin) الغازى مثل Iso-Butane مع أوليفين مثل (Propene or butane) فى وجود حامض الكبريتيك أو حامض الهيدروفلوريك كعامل وسيط والنتيجة هى (Iso-paraffin) أضخم (الذى يسمى Alkylate) ويغلى فى مجال الجازولين.



Alkylation

$$C_4H_{10} + C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{18}$$

i-butane   n-butane   i-octane

تفاعل ألكلة آخر كالآتى :



i-Butane + Propane ⟶ i-heptane

تفاعل الألكلة: Alkylation reaction

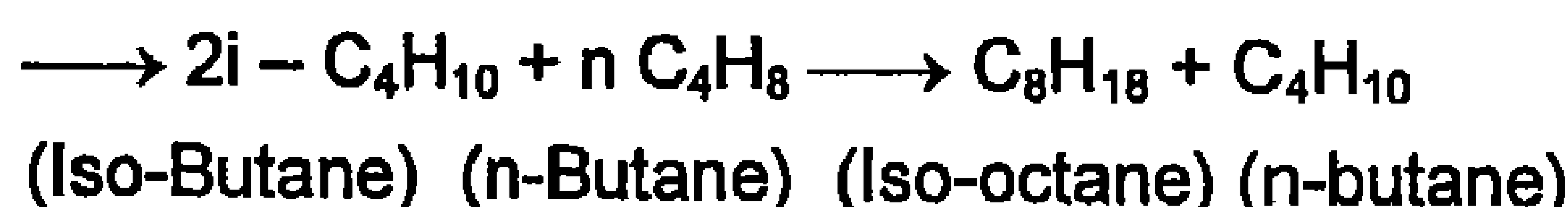
التفاعلات التى تحدث أثناء الألكلة هى:

أ- أيزوبارافين + أوليفين ⟵ أيزوبارافين أعلاه. ذلك هو التفاعل الرئيسى بلمرة

ب- أوليفينز (Olefins) ⟵ Dimer (مركب ذو جزءين) +

أيزو بيوتين ⟵ أيزوبارافين

جـ- إنتقال الهيدروجين :



$$\longrightarrow 2i - C_4H_{10} + n\ C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{18} + C_4H_{10}$$

(Iso-Butane) (n-Butane) (Iso-octane) (n-butane)

عمليات الألكلة: (Alkylation processes)

توجد عمليتين وهما الحرارية وبالعامل الوسيط. فى الألكلة الحرارية تتم ألكلة أيزوبارافين بدون عامل وسيط ولكن يلزم درجة حرارة مرتفعة (550°م) وضغط عالى (250 -350 جوى).

كمثال: Neohexane (2-2 Dimethyl Butane) الذى له رقم أوكتين 94 يمكن إنتاجه بالألكلة الحرارية بالتفاعل كالآتى:



Iso-Butane + C_2Olefin ⟶ Neohexane

عادة، نشاط Iso-Butane يقل مع زيادة ذرة الكربون فى الأوليفين.

عملية الألكلة بالعامل الوسيط:

فى هذه العملية، تستخدم عوامل وسيطة مثل حامض الكبريتيك، فلوريد الهيدروجين، كلوريد الألومينوم وذلك لإتمام عملية الألكلة.

يستخدم حاضم الكبريتيك كعامل وسيط للألكلة مع كل من (Propene)، (Olefines) ذات درجة حرارة الغليان العالية. يظل تركيز الحامض ما بين 90-98%. أقل من 90% تركيز للحامض ينشط عملية البلمرة بينما التركيز الزائد عن 98% ينشط تفاعل التكسير. معدل عدم نشاط العامل الوسيط يتوقف على نوع شحنة الغداء ومعدل شحنة مادة i-butane استهلاك الحامض يتراوح من 0.3 إلى 2 رطل لكل جالون من منتج الألكلة.

كلوريد الألومنيوم (مع HCl كعامل لزيادة فعالية العامل الوسيط) يستخدم كعامل وسيط لإنتاج Disopropyl (لجازولين الطائرات) من كل (I-Butane) و Ethylene بالألكلة. تركيز كلوريد الألومونيوم المناسب فى العامل الوسيط هو 63-84% واستهلاكه هو 1.4-3 رطل لكل برميل من المنتج.

متغيرات عملية الألكلة: (Alkylation process variables)

المتغيرات الهامة فى عملية الألكلة هى: نسبة شحنة I-Butane/Olefin، محتوى المنصرف من المفاعل من i-Butane، درجة الحرارة، السرعة الفضائية للأوليفين، وزمن الالتصاق. وتأثيرات تلك المتغيرات كالآتى:

1- نسبة i-Butane إلى Olefin:

تلك النسبة تظل عند 5 إلى 10 فى مصانع الألكلة. زيادة النسبة تنتج منتج ذو رقم أوكتين أعلا وله درجة غليان منخفضة بجانب انخفاض معدل استهلاك العامل الوسيط.

2- i-Butane فى المنصرف:

زيادة تركيز i-Butane فى المنصرف من المفاعل له نفس التأثير مثل زيادة نسبة i-Butane إلى Olefin ويمكن أن تتم بخفض كمية شحنة n-Butane نحو المفاعلات فى شحنة التغذية الطازجة فى تدفق دورة i-butane.

3- درجة الحرارة:

تستخدم درجة الحرارة المنخفضة فى كل عمليات الألكلة. درجة حرارة التشغيل فى مختلف العلميات هى:

أ- H_2SO_4 عملية الألكلة ⟵ 5- 10°م (وهذا يتطلب تبريد)

ب- HF عملية الألكلة ←—— 25 - 28°م.

جـ- $ALCL_3$ عملية الألكلة ←—— 45- 60°م,

إذا كانت درجة الحرارة أقل من رقم الأوكتين فإن الألكلة النهائية تكون زائدة وإنتاجية البروليمر تكون منخفضة. إذا كانت درجة الحرارة منخفضة جداً عندئذ يقل إنتاج الألكلة، بينما عند درجة حرارة مرتفعة تحدث عدوانية الحامض على الأوليفينز.

السرعة الفضائية للأوليفينز: Space velocity of olefins

السرعة الفضائية للأوليفنز تعنى حجم شحنة الأوليفنز فى الساعة لكل وحدة حجم من الحامض فى المفاعل. انخفاض السرعة الفضائية للأوليفينز يحسن من رقم الأوكتين للمنتج، ويقلل من إنتاج المواد الثقيلة ويقلل من استهلاك الحامض العامل الوسيط.

زمن الالتصاق : (Contact time)

زمن الالتصاق يعرف بأنه الفترة الزمنية لبقاء الغذاء الطازج، I-Butane الذى يتم إعادة تدويره من الخارج فى المفاعل. زمن المكوث لعملية ألكلة حامض الكبريتيك هو 4-5 دقائق ولعملية ألكلة (HF) هو من 5-25 دقيقة. زيادة فترة الالتصاق فى عدم وجود أيزوبيوتين (i-Butane) يكون غير مرغوباً حيث يحدث تفاعل جانبى للأوليفينز (Olfins) بما يقلل من نوعية المنتج.

شحنة التغذية للألكلة: (Feed stock foralkylation)

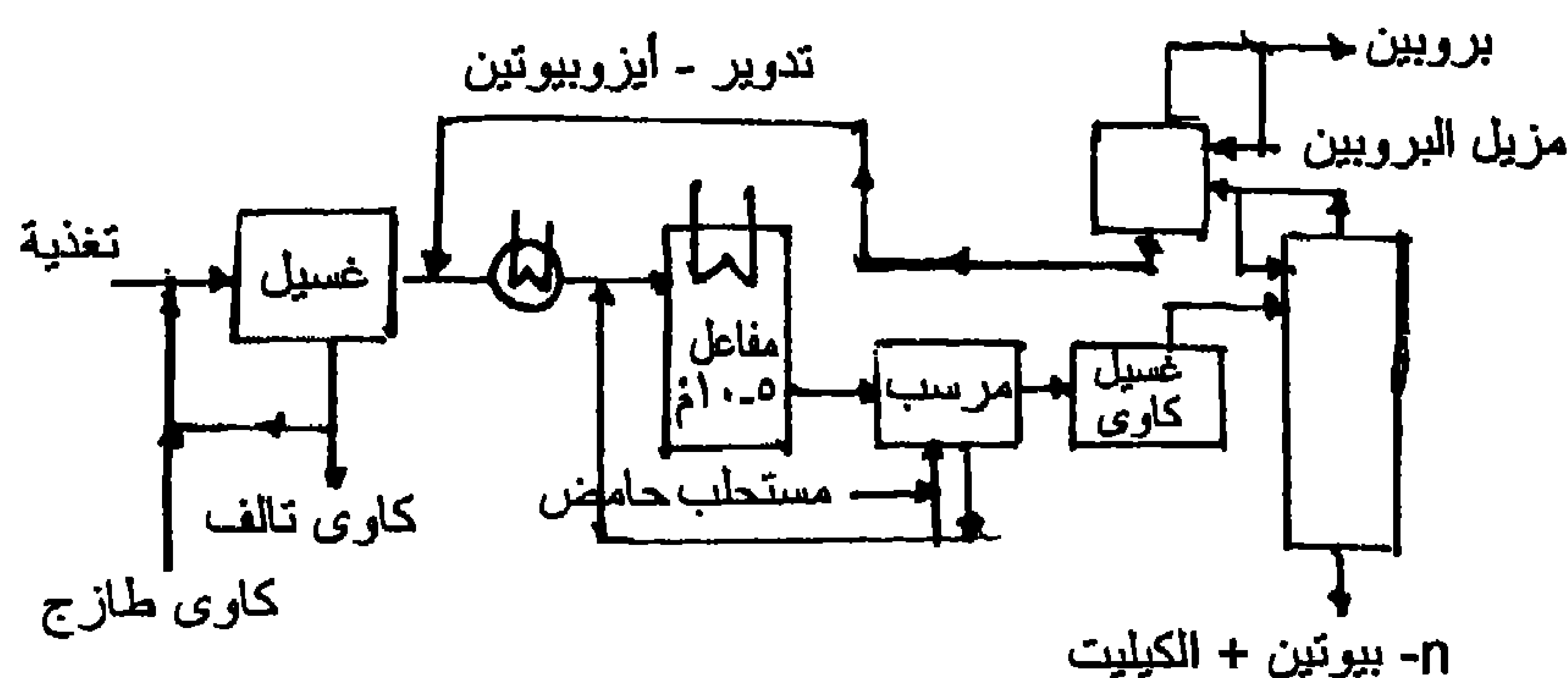
أى هيدروكاربون محتوياً على الأوليفين يمكن استخدامه لألكلة (i-Butane) المصدر الرئيسى للأوليفينات هو التكسير بالعامل الوسيط وإزالة الهيدروجين للبارافينات (أساساً Butane). كذلك تتم أزمرة (Isomerised) البيوتين إلى أيزوبيوتين (i-Butane) والذى يتم تكسيره حراريا لإنتاج غذاء الألكلة. الأيزوبيوتين يتم الحصول عليه من الزيوت الخام، ومن عمليات التكسير، ومن عمليات التهذيب والإصلاح بالعامل الوسيط (Catalytic Reformers) ومن الغاز الطبيعى.

شحنة غذاء عملية الألكلة يجب أن تكون خالية من كبريتيد الهيدروجين ومن الميركبتين (Mercaptans) أى الكحول الكبريتى والذى يجعل المنتج عدوانى، ويقلل من الرقم الأوكتينى للمنتجات المعالجة بالرصاص ويزيد من معدل استهلاك العامل المساعد.

عملية ألكلة حامض الكبرتيك :

(Sulphuric acid alkylation process)

يتم إعطاء شحنة الغذاء دورة غسيل بمادة كاوية لإزالـــة مركـــب الكبريـــت ثـــم الألتصاق مع إعادة تدوير الأيزوبيوتين. يتم تبريده إلى درجـــة الحـــرارة المنخفـــضة المطلوبة والتصاقه بالحامض (العامل الوسيط). يتم ترسيب الحامض الذى هو العامـــل الوسيط من منتج الهيدروكاربون وتـــدويره. يـــتم عندئـــذ عمـــل الغـــسيل الكـــاوى (Caustic Wash) لإزالة آثار الحامض من المنتج قبـــل تجزئـــة إعـــادة دورة تـــدفق الأيزوبيوتين منه. لمنع تراكم البروبين (Propane) فى إعادة تدوير الأيزوبيوتين، فإنه يتم توفير مزيل للبروبين (Depropaniser). كذلك، يـــتم تـــضمين مزيـــل للبيـــوتين (Debutaniser) عادة لفصل n-Butane من المنتج ويكـــون مطلـــوب بـــرج إرجـــاع (Return tower) لإزالة المقطرات الثقيلة (Heavy Ends) إذا كان المنتج سيتم خلطه مع جازولين الطائرات. مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم 52.



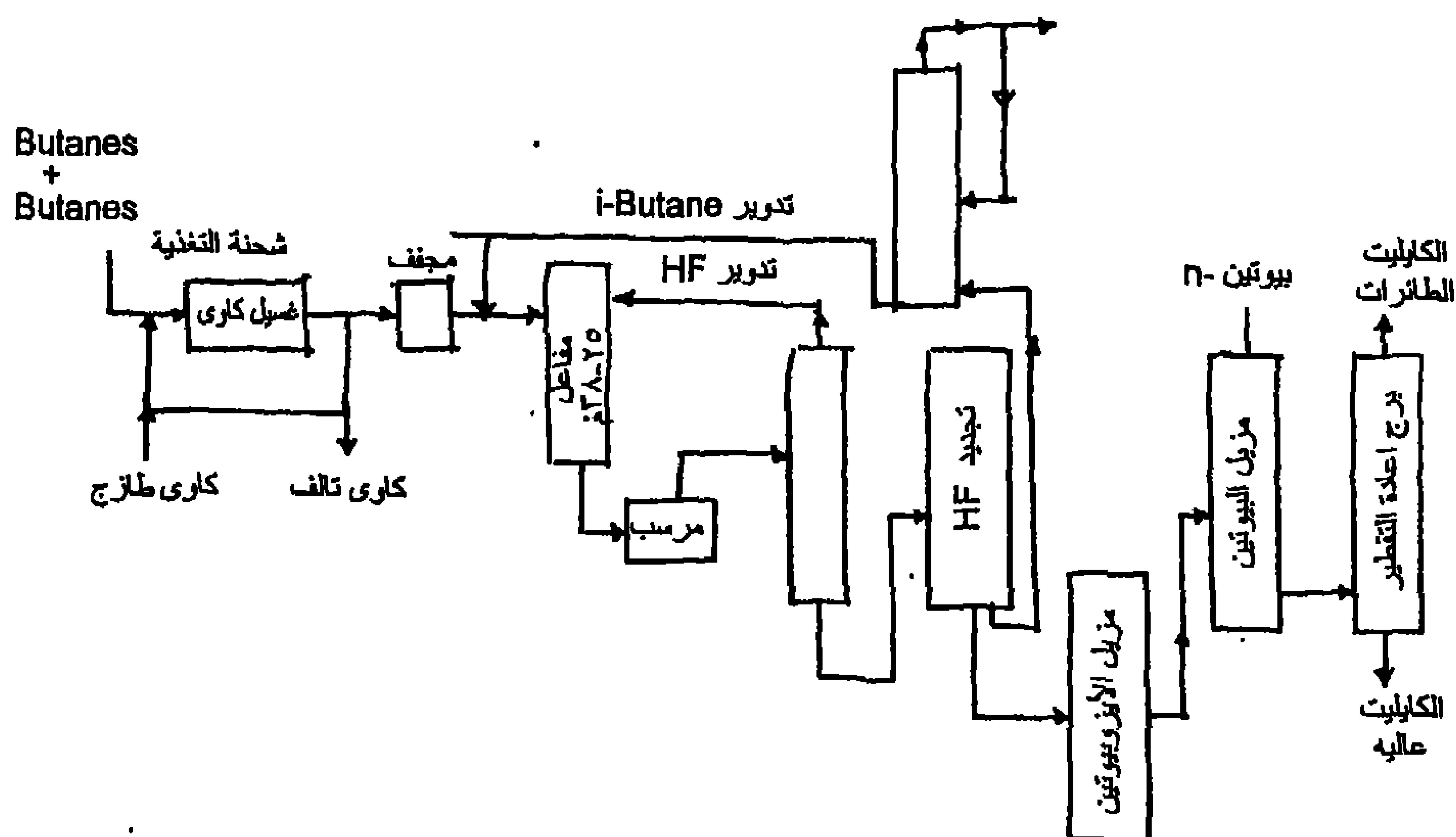
شكل رقم (52) عملية الألكلة بحامض الكبريتيك

وحدات الألكلة بفلوريد الهيدروجين :

(Hydrogen fluoride alkylationunits)

هذه العملية فى الغالب تشبه عملية الألكلة بحامض الكبرتيك. هذه العملية لا تتطلب معدة تبريد حيث درجة حرارة المفاعل هى 25- 38°م. ولكنها معدة إضافية لتجفيـــف شحنة الغذاء، لتجريد (Strip) HF من المنتج، ولإرجاع تدفق وانسياب التدوير للعامـــل الوسيط لطرد الماء والقار ولإزالة آثار المركبات المفلورة (Flourinated) من المنـــتج. HF شديد العدوانية عند تركيز الاستخدام ولذلك تستخدم سبيكة مكلفة من معدن المونيل (Monel) فى المعدة.

النسبة ما بين الحامض إلى الهيدروكاربون تختلف من 0.2 إلى أو الأقصى نسبة C_4/Olefin هى حوالى 7 فى هذه العملية. مخطط للعملية هو كالآتى شكل رقم 53.



شكل رقم (53) وحدة الألكه باستخدام كلوريد الهيدروجين

حيث أن، فلوريد الهيدروجين يذوب إلى حد ما فى الهيدروكاربون (حتى 1%) المنتج، فإن الخارج من المفاعل يتم تجريده فى برج محشو (Packed tower) بحلقات الألومينوم.

مقارنة لعمليات الألكلة طبقاً للجدول التالى:

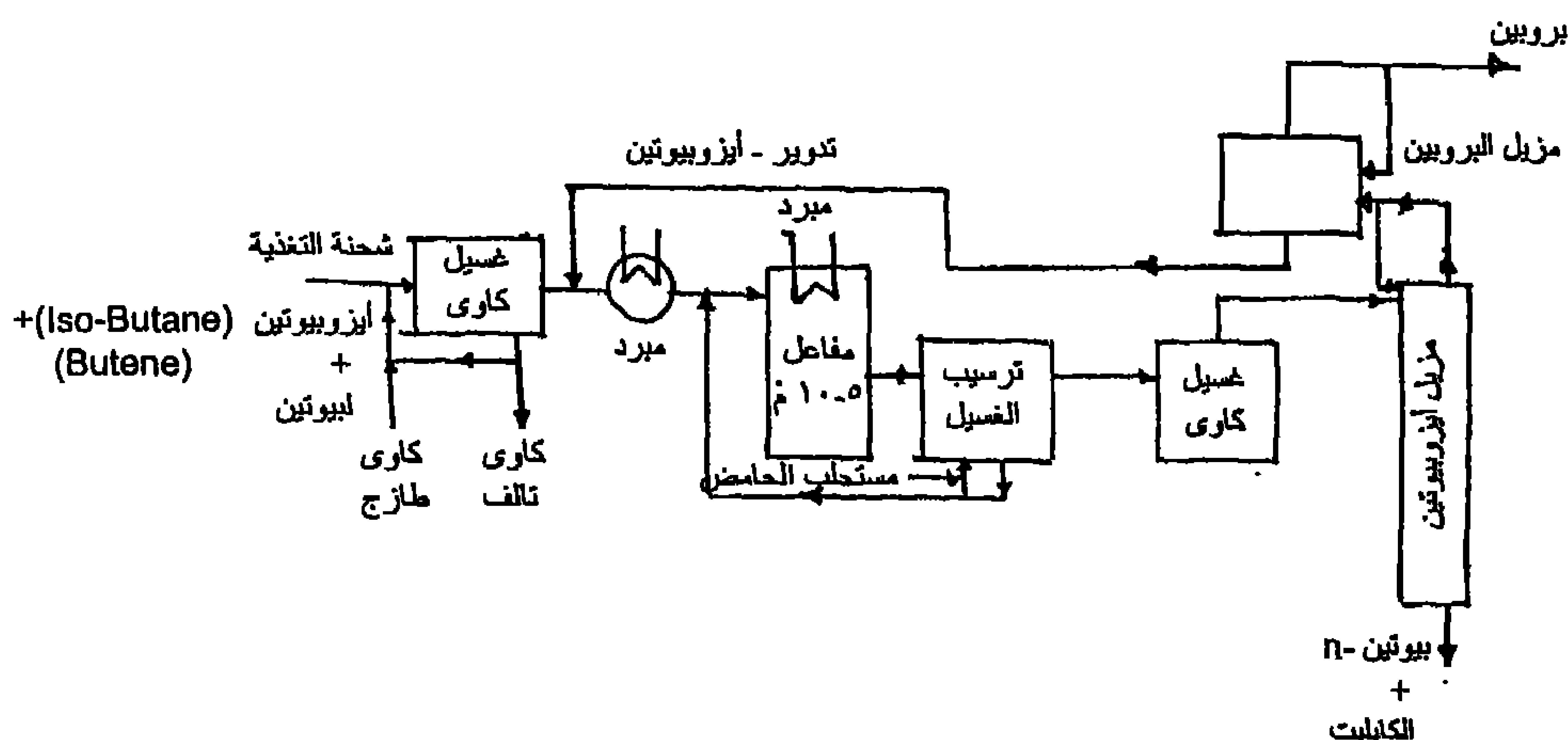
عملية الألكلة بجامض الكبرتيك (H_2SO_4)	عملية الألكلة بفلوريد الهيدروجين (HF)
* رقم الأوكتين للمنتج هو 95. الاستثمارات الجارية عالية لوجود وحدة تبريد زيادة فى استهلاك الحامض مشكلة التخلص من مخلفات H_2SO_4	* رقم الأوكتين للمنتج هو 93. الاستثمارات الاولية عالية بسبب استخدام معدن المونيل. قلة استهلاك الحامض HF يمثل الحاجة إلى التأمين ضد أخطاره لذلك فانه يلزم استخدام مهمات حماية للتداول.

الأزمرة (التكثف) : (Isomerisation)

عملية الأزمرة تحول (n-paraffin) إلى أيزوبارافين (Iso-Paraffin) _الذى له رقم أوكتين) أعلا فى وجود $ALCL_3$ كعامل وسيط. تجاريا، يكون الغالب عملياً هو

الحصول على أيزوبيوتين (Iso-Butane) من (n-Butane) والذى يستخدم عندئذ فى إنتاج جازولين بنوعية جيدة بعملية الألكلة. كذلك فإن كلاً من (Pentane) , (Hexane) تتم أزمرتهم لإنتاج أيزوبنتين (I-Pentane) أيزوهكزين (i-Hexane) وهما من مكونات الجازولين عالية التطاير.

الوصف التفصيلى لمخطط الأزمرة المستمرة فى المجال السائل عند درجة الحرارة المنخفضة كالآتى:



شكل رقم (54) عملية الألكله باستخدام حامض الكبريتيك

شحنة التغذية، التى سبق تسخينها وتجفيفها إلى درجة حرارة التفاعل يتم جمعها مع سريان الرجوع (Recycle stream)، الخلط مع HCL والمرور خلال المفاعل ومقطع استعادة $ALCL_3$. خرج المفاعل يتم تبريده وترزيزه (Flashed) لتفريغ أى غازات خفيفة خلال وحدة الامتصاص (Absorber) الذى يستعيد (HCL) المحمل فى الغازات. السائل من أسطوانة الترزيز يتم تجريده (Stripped) لاستعادة (HCL) وغسيله بالمادة الكاوية لإزالة أى آثار للحامض. تيار البارافين المعاد تدويره يتم تجزئته من المنتج المؤزمر (Product isomer) ثم إعادة تدويره ثانياً إلى المفاعل. برج تجريد HCL يعمل عند ضغط مرتفع مما يمكن HCL الذى تم تجريده من العودة مباشرة إلى المفاعل.

فى عملية أزمرة البيوتين فى مجال البخار، يتم امتصاص $ALCL_3$ على البوكسيت المنقى لتحضير العامل الوسيط، فى عملية مجال البخار على دفعات (Batch) يتم غلق وحدة التصنيع من آن إلى آخر لتفريغ العامل الوسيط.

الأزمرة كلاً من البنتين والهكزين تكون ظروف العملية هى نفسها مثل تلـك لــ (Butane) باستثناء أن المثبط (مثل الهيدروجين عند ضغط مرتفع) يـستخدم لإعاقـة التفاعلات الجانبية.

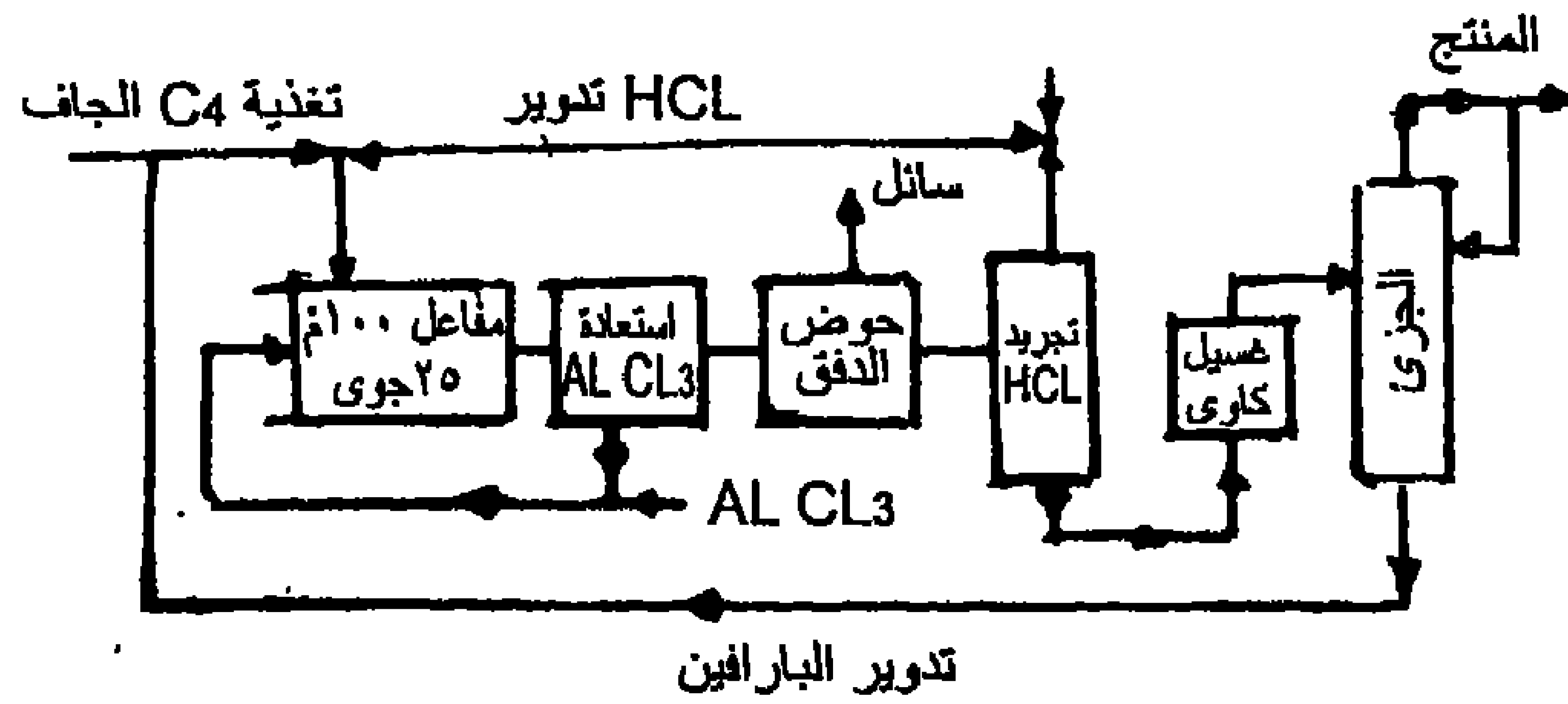
جدول (19/1) عملية درجة الحرارة المنخفضة (لأزمرة البيوتين Butane)

عملية مجال البخار على مراحل	عملية المجال السائل المستمرة
تم تطوير العملية بواسطة شركة بترول شل.	تم تطوير هذه العملية بواسطة شـركة البترول القياسى
العامل الوسيط المستخدم هو البوكسيت المعتق مع $ALCl_3$	العامل الوسيط هو $ALCl_3$ مـع HCL كمحفز.
عمر العامل الوسيط أى جالون من أيزوبيـوتين لكل رطل من $ALCl_3$ استخدم هو 200	عمر العامل الوسيط هو 50-100 .
درجة حرارة وضـغط الأزمـرة همـا 100-150 °م، 14 كجرام/سم2 بالنسبة لأزمـرة C_4، 20 كجرام/سم2 لأزمرة C_3.	درجة الحرارة والضغط هما 100 °م، 25 كجرام/سم2
التحويل هو 40%	التحويل هو 38%
تركيز HCl (الوزن%) هو 2-14%	تركيز HCl هو 4%

طريقة درجة الحرارة المرتفعة: (High temperature process)

فى هذه الطريقة، العامل المساعد المستخدم فى المفاعل هو البلاتين أو الـسيليكا – ألومينا، وظروف التفاعل هى 370 °م- 480 °م والضغط من 20-45 كجرام/سم^2.

مثال شحنة تغذية من البنتين الهكزين (Pentane hexane) مع البنتين المعاد تدويره يتم تجزئته (Fractionated) لأخذ أيزو بنتين (I-Pentane) الذى هـو مـن منتجـات التقطير العلوية (Over Head). قاع وحدة التجزية تكـون مخلوطـة بالهيـدروجين، وتسخينها المسبق وشحنها نحو المفاعل. الخارج من المفاعل يـتم تبريـده وترزيـزه (Flashed) لفصل الهيدروجين المعاد تدويره من المنتج الذى تم تثبيته وإزالة البنتـين منـه (Depentanised). يـتم إعـادة تـدوير البنتـين نحـو المزيـل للأيـزوبنتين (Deisopentaniser). الأيزوبنتين والأيزوهكزين من أسـفل (Depentaniser) تـشكل المنتجات.

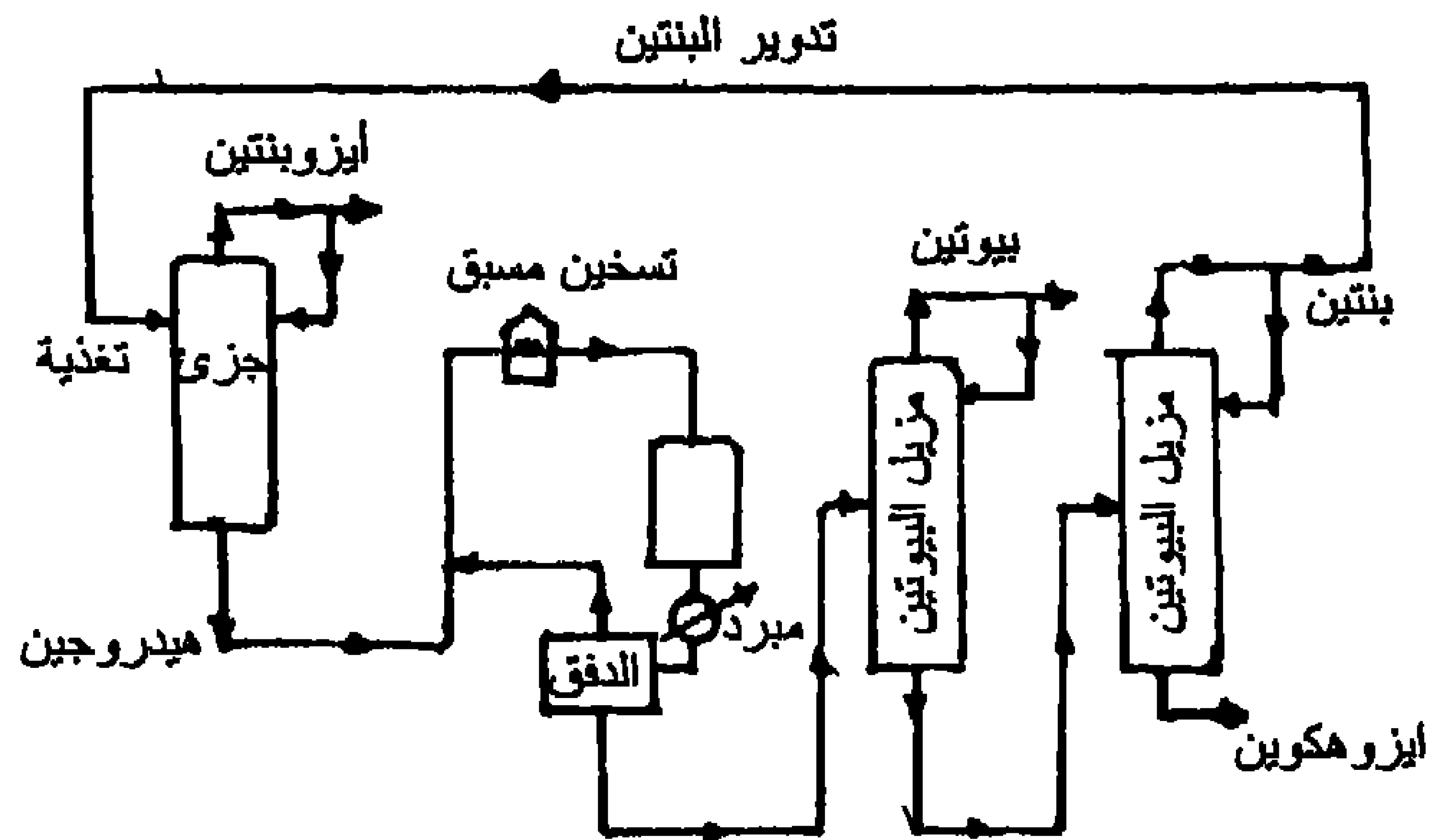


شكل (54) عملية أزمرة البيوتين فى المجال السائل عند درجة الحرارة المنخفضة

الهكزين (Hexanes) تتأزمر أسرع من البنتين (Pantanes). ولكن، مع استخدام النيكل كعامل وسيط، فإنه يتم الحصول على معدلات متساوية عند تصنيع الهزين عند درجة حرارة حوالى 20 ْم أقل من البنتين. إزالة الكبريت من شحنة الغذاء وإزالة النيتروجين يتم لتحسين نوعية المنتج وعمر العامل الوسيط.

الطاقة الإنتاجية للمنتج تتراوح من 94-98% (بالحجم) ويتراوح رقم الأوكتين من 66 إلى 72.

مخطط للأزمرة عند درجة الحرارة العالية موضح فى الشكل رقم (55)



شكل رقم (55) عملية الأزمرة عند درجة الحرارة العالية

الأكثر استخداماً لأزمرة البيوتين هو الأزمرة عند درجة الحرارة المنخفضة. طريقة الأزمرة عند درجة الحرارة المرتفعة، لها مميزات نحو تجنب تداول $ALCl_3$، HCl. الموازن ضد هذه الميزة هو حالات الاتزان للبارافين الغير مطلوب عند درجة حرارة التشغيل المرتفعة.

الفصل العشرين

تنقية المنتجات البترولية

20

تنقية المنتجات البترولية:

الملوثات والمكونات الغير مرغوبة فى المنتجات البترولية مصدرها هـو الخـام الأصلى أو يمكن أن يكون خلال التصنيع.

تهدف عمليات التنقية إلى الآتى:

أ- خفض:

* الحامض والتآكل.
* مخلفات الكربون.
* إعاقة نشاط العامل الوسيط.
* تكوين مواد صمغية.

ب- تحسين:

* خصائص الاشتعال لوقود الكيروسين والديزل.
* تحسين رقم الأوكتين (والحساسية للرصاص)
* نقطة الصب لوقود الديزل.
* اللون والرائحة.

جـ- استعادة :

* كبريتيد الهيدروجين والكحول الكبريتى (Mercaptans).
* الكيل الفينولات.
* أحماض النفثينيك (Naphthenic).
* أساسيات النيتروجين والسلفونيت (Sulphonates).

عمليات تحلية الزيت الخام (إزالة الكبريت) Sweetening processes

إزالة الكبريت ومركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين والكحول الكبريتى..الخ من المنتجات البترولية يسمى تحلية. وجود تلك المركبات يجعل الزيت حامض وأكال (Sour).

المنتجات البترولية تسمى حامضية (Sour) فى حالة اجتيازهـا اختبـار دكتـور (Doctor test). فى اختبار دكتور يتم رج عينة البترول مع حجم مساوى من محلـول (Sodium plumbite) وكمية صغيرة من الكبريت. الكحـول الكبريتـى (Mercaptans) الموجود فى الزيت يتفاعل أولا مع بلميت الصوديوم لتكـوين ميركابتيـد الرصـاص (Lead Mercaptides) المذاب فى الماء والذى عند التفاعل التالى مع عنصر الكبريـت يكون الداى سلفايد (Disulphide) المذاب فى الزيت وذو الرائحة الخالية مـن رائحـة الكبريت (Seet smelling) ويعطى راسب أسـود مـن كبريتيـد الرصـاص (Lead sulphide) إذا كان هذا الاختبار غير منتج للون الأسود عند السطح البنى (Interface)، فإن عينة الزيت تزمن حلوة أى خالية من الكبريت.

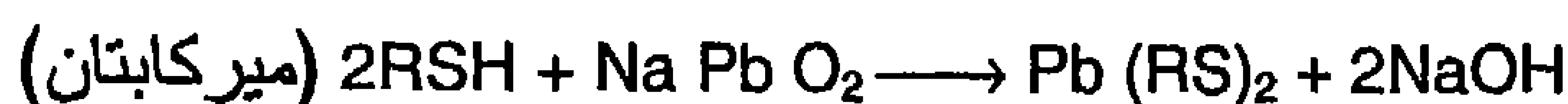
مخزون الخام الحامض (Sour) له رائحة منفره. العمليات التى بها يـتم تحويـل الرائحة الكريهة للبترول الحامضى أو منتجاته إلى المنتجات التى ليس لها رائحـة أو الحلوه (Sweet) تسمى عمليات التحلية (Sweetening processes).

عمليات التحلية الهامة هى:

- عملية (Doctor's sweetening).
- علمية التحلية بكلوريد النحاس.
- عملية الإذابة الإنتقائية للمركبات الكبريتية. (Solutizer process).
- عملية إزالة الكبريت بالعامل الوسيط (Catalytic Desulphurisation).
- عملية التحسين الهيدروجينى (Hydrofining process).

عملية تحلية دكتور:

فى هذه العملية، الكحول الكبريتى (Mercaptans) الموجود فى المنتجات البترولية يـتم تحويلـه إلـى الـداى سـلفيد (Disulphide) بالمعالجـة بمحلـول دكتـور (Doctor's solution) وهو محلول (Sodium Plumbite) والكبريت. كبريتيد الرصـاص يتحول إلى العكس (تجديد) إلى بلامبيت الصوديوم بواسطة دفع الهواء فى المحلول.


(ميركابتان) $2RSH + Na\,Pb\,O_2 \longrightarrow Pb\,(RS)_2 + 2NaOH$


$Pb\,(RS)_2 + S \longrightarrow PbS + RSSR$

التجديد:


$PbS + 2O_2 \longrightarrow Pb\,SO_4$


$Pb\,SO_4 + 4NaOH \longrightarrow Na_2\,PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$

لأن وجود كبريتات الصوديوم يقلل من إذابة كبريتات الرصاص، فإنه يتم التخلص من جزء من الصوديوم من آن إلى آخر للتحكم فى بناء كبريتات الصوديوم. يمكن تجديد محلول دكتور (النفايات) بالبيع لفصل المستحلب الكاوى، الزيت وكبريتيد ، ومن المجال السفلى لبلمبيت الرصاص من المجال العلوى لسحب الزيت (TopOil) من سلفيد الرصاص (Slurry)، تكسير المستحلب بالتسخين إلى 65°م وفصل الردعة الرصاص ونفخة بالهواء عند 80°م لمدة حوالى 43 ساعة عند الضغط الجوى.

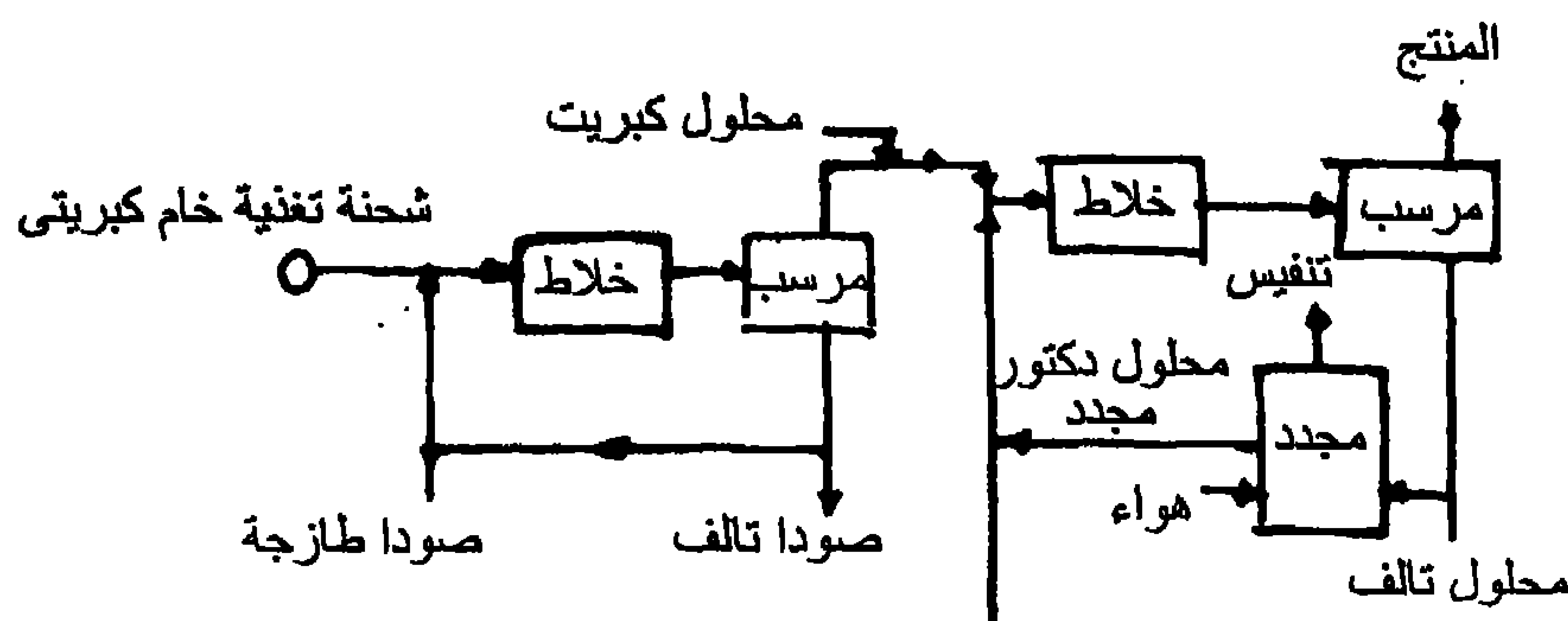
عملية دكتور للتحلية تتم عند 65°م. 20 جزء من محلول دكتور يتم تدويرها لكل 100 جزء من الرصاص. يتم التصاق شحنة التغذية ومحلول دكتور لمدة 30 ثانية قبل إضافة محلول الكبريت بعد ذلك يتم تقليل كل المحلول لمدة 5- 15 دقيقة. إضافة الكبريت يجب إحكامها حيث زيادة الكبريت تنتج البولى سلفيدز Polysulphides و الذى يقلل درجة الأوكتين للجازولين ويقلل من خواص الاشتعال لوقود التقطير.



$$Pb(RS)_2 + 2S \longrightarrow PbS + RSSR$$

تجديد محلول دكتور يتم عند 80- 110°م وعند ضغط جوى 1 إلى 7.

مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم (56)



شكل رقم (56) عملية ازالة الكبريت – دكتور

عملية التحلية بكلوريد النحاس:

فى هذه العملية لا يتم إضافة كبريت. العامل الوسيط هو ردغة ($CuCl_2$) التفاعلات:



$$4RSH + CuCl_2 \longrightarrow RSSR + HCl + Cu_2Cl_2$$

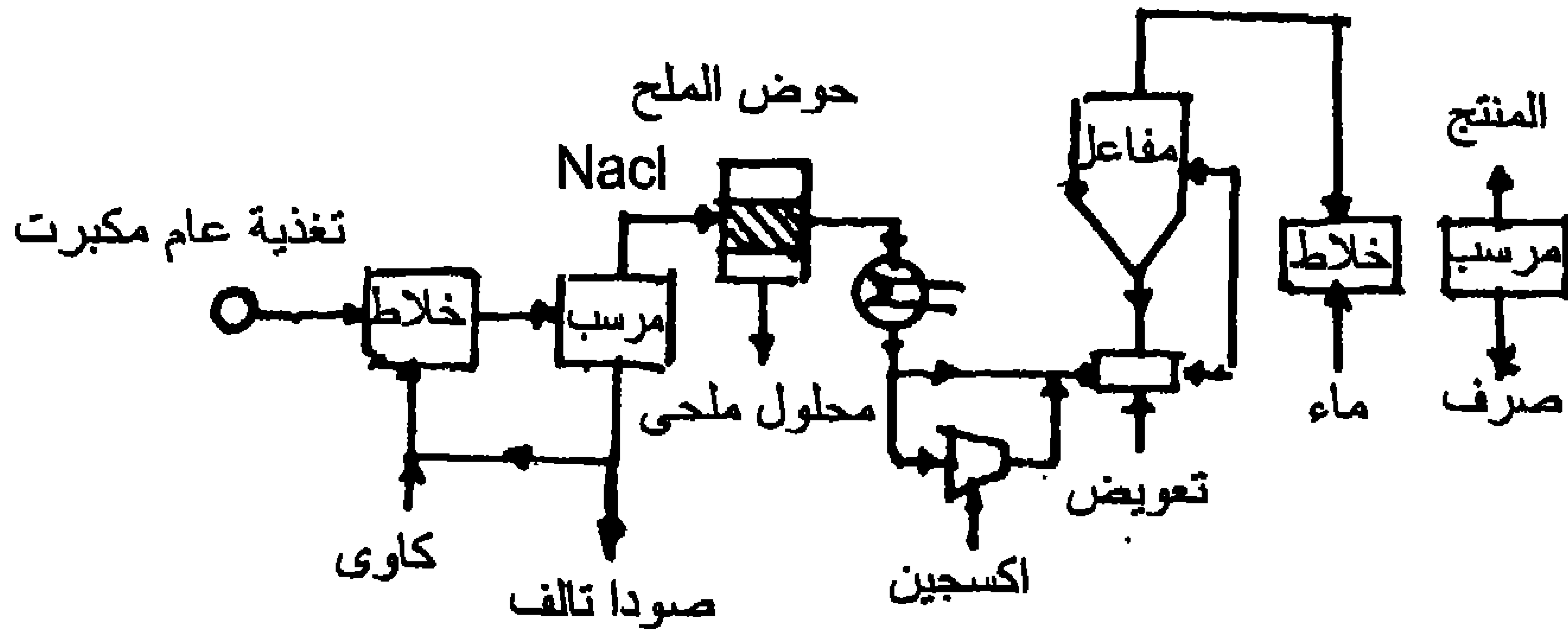


$$Cu_2Cl_2 + 4HCl + O_2 \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$$

تستخدم هذه الطريقة لتحلية كلاً من Butane، الجازولين، زيوت الوقود (السولار الديزل) والكيروسين. بعد الغسيل بمادة كاوية والتسخين يتم خلط شحنة الغذاء مع

الهواء أو الأكسجين ثم مع ردغة كلوريد النحاس (جزء واحد) والطفلة (4 أجزاء) يتم إرسال الخليط إلى مفاعل الفصل (Reactor – separator) حيث منه يتم إعادة تـدوير العامل الوسيط نحو شحنة الغذاء (Feed). قبل السحب من النظام يتم غـسيل المنـتج المعالج بالماء. درجة حرارة التفاعل هى ما بين 25 إلى 50 °م. عند درجة حرارة أقل تكون التفاعلات بطيئة بينما عند درجة حرارة أعلا توجـد تفـاعلات جانبيـة غيـر مرغوبة.

مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم 57.



شكل رقم (57) عملية الردغه لازالة الكبريت باستخدام Cu Clz

عملية الإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية: (Soultizer process)

هذه العملية تزيل الكحولات الكبريتية بإذابتها. معالجة لمخزون الحـامض (Sour) بالصودا الكاوية يزيل فقط الكحولات الكبريتية المنخفضة. الكحولات الكبريتيـة ذات الوزن الجزيئى الأعلا لها إذابة محدودة فى هذا العامـل. ولكـن، بعـض المـذيبات الانتقائية للمركبات الكبريتية مثل الأحماض الدهنية الكريـزول (Cresols)، حـامض نفثينيـك (Naphthenic) تـساعد علـى إذابـة الكحـولات الكبريتيـة العاليـة (Higher Hercaptans) فى البوتاسا الكاوية. هذا يكون مبدأ عملية الإذابـة الانتقائيـة للمركبات الكبريتية.

عند استخدام الميثانول (Methanol) كمحلول للإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية، عندئذ تعرف العملية بعملية (Unisol Process). وعنـد اسـتخدام حـامض نفثينيـك (Naphthenic acid) كمحلول للإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية عندئذ تسمى العملية (Mercapsol process).

فى عملية الإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية، يتم غسيل الشحنة الحامضية (Sour) ثم خلطها مع محلول الإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية فى ملامس القرص الدوار (Rotating Disk contactor) عند 30°م و 3-7 ضغط جوى. يتم تحديد المحلول المستنفذ وإعادة تدويره مع إضافة من محلول الإذابة الانتقائية للمركبات الكبريتية. هذه عملية مكلفة ولذلك فإنها تستخدم فقط عندما يكون محتوى شحنة الغذاء من الكحول الكبريتى مرتفع (> 300 جزء فى المليون). مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم (58).



شكل (58) عملية الاذابة الانتقائية للمركبات الكبريتيه

عملية إزالة الكبريت باستخدام العامل الوسيط :

Catalytic Desulphurisation process:

العوامل الوسيطة مثل البوكسيت، تراب القصار (Fullers earth)، الطفلة المنشطة..الخ هذه تعمل على تحويل الكبريتيدات العضوية (Organic sulphides) والكحولات الكبريتية إلى كبريتيد الهيدروجين (H2S) والهيدروكربونات عند 350-400°م.

مثال :

$C_9H_{19}SH \longrightarrow C_9H_8 + H_2S$

كحول كبريتى

$2C_9H_{19}SH \longrightarrow C_9H_{19}SC_9H_{19} + H_2S$



$C_9H_{19}SC_9H_9 \longrightarrow C_9H_{19}SC_9H_{19} + C_9H_{18}$

وهذه تستخدم فى تحلية (إزالة الكبريت) للجازولين والكيروسين المنتج بالتقطير المباشر للخام بدون تكسير (Straight run). إزالة الكبريت من 0.425% إلى 0.011% ورقم أوكتين محسن من 45 إلى 48 يمكن تحقيقه.

عملية التحسين الهيدروجينى لإزالة الكبريت:

Hydrofining desulphurization process:

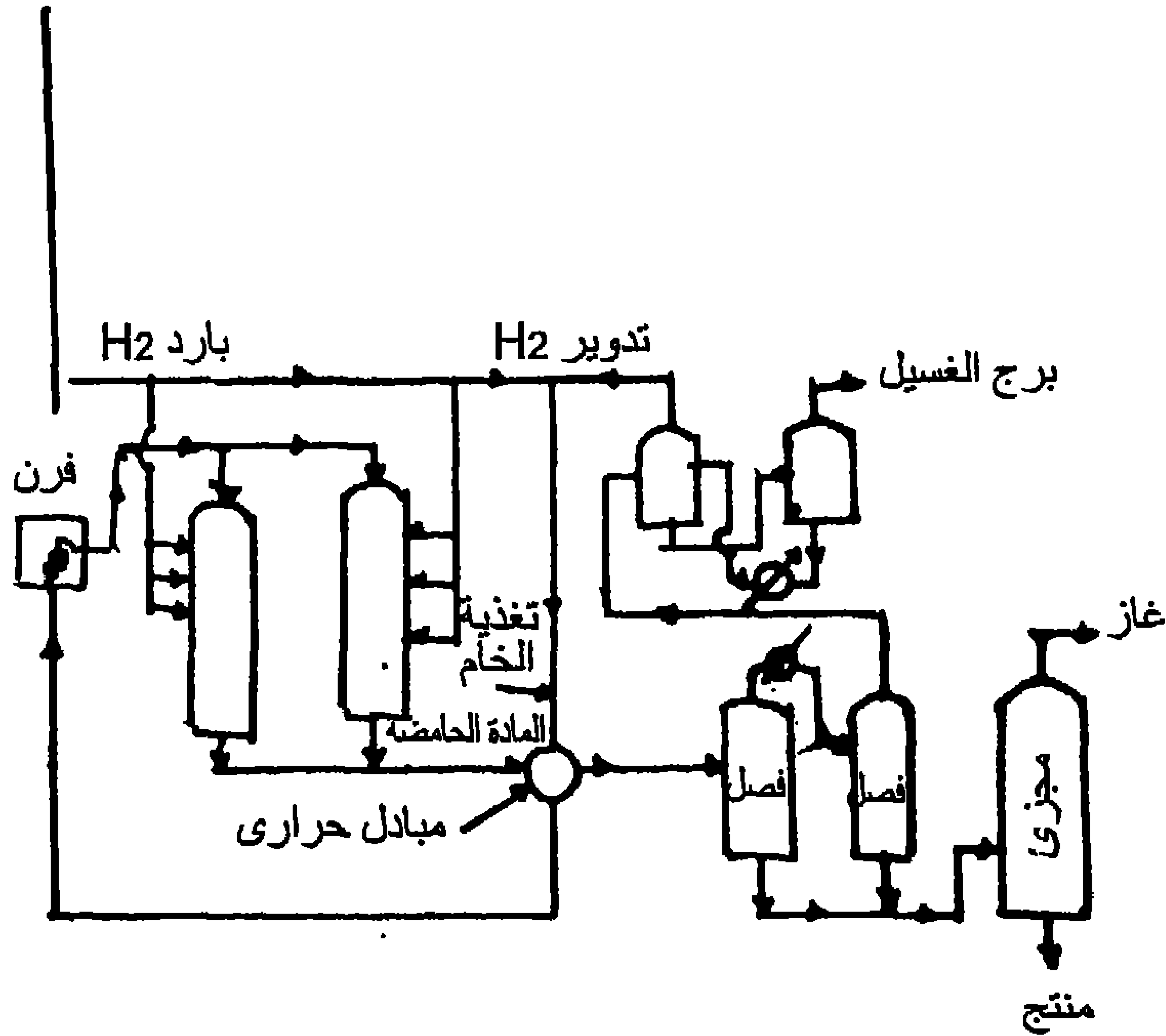
هذه الطريقة هى الأحدث والأكثر تأثيراً لإزالة الكبريت. فى هذه العملية تتم إزالة الكبريت بالعامل الوسيط فى وجود تدوير الهيدروجين. الهيدروجين ينشط عملية إزالة الكبريت ويقلل من تكون الكوك. ظروف التفاعل هى 350- 450°م، 20-25 ضغط جوى طبقاً لطبيعة شحنة التغذية. ظروف التشغيل لمختلف شحنات التغذية كما فى الجدول التالى:

جدول (20/2)

المعايير	جازولين التقطير العادى	وقود النفاثات	زيت الغاز الخفيف (السولار) الناتج عن التكسير بالعامل الوسيط
درجة الحرارة 50م ضغط المفاعل. جوى	390 36	350 30	395 40
درجة حرارة وحدة الفصل °م الإنتاجية %	200 96.5	170 98	190 97.5

العامل الوسيط مثل أكسيد المولبدنيوم، أكسيد الكوبالت وخليط من الإثنين يستخدم لإزالة الكبريت فى وجود الهيدروجين. الحرارة الناتجة عن التفاعل (Exothermic heat) (هى 30 كيلو كالورى/ كيلو مول) تتم إزالتها بتدوير H_2 البارد بمعدل 300-6000 (Nm^3/m^3 of charge). يظل تركيز الهيدروجين فى سريان إعادة تدوير الغاز عند 70-90%.

مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم (59)



شكل رقم (59) عملية ازالة الكبريت بالتحسين الهيدروجينى

إزالة المادة الشمعية: (Dewaxing)

إزالة المادة الشمعية من المنتج البترولى (أساساً زيت التزليق) يسمى (Dewaxing). المادة الشمعية البترولية هى هيدروكربونات صلبة (حيث درجة حرارة الانصهار من 35 – 95 °م) وتذاب فى الزيوت الخام ومنتجاتها. لا يمكن فصل المواد الشمعية بالتقطير حيث درجة حرارة غليانها تتطابق مع المنتجات البترولية. عند درجات الحرارة المنخفضة، تتبلور المواد الشمعية وترسب من وقود الديزل وزيوت التزليق. لذلك، لاستمرار سيولتها فإنه يجب إزالة المواد الشمعية منها. توجد ثلاث طرق لإزالة المواد الشمعية وهى:

أ- التصليد بالتبريد المفاجئى : Chilling and pressing process

ب- عملية إزالة المواد الشمعية بالمذيب (طريقة MEK ، طريقة البروبين)

جـ- عملية إزالة الموادالشمعية باليوريا.

إزالة المواد الشمعية تزيد من لزوجة الزيت (أى مؤشر اللزوجة يقل) لأن لزوجة الشمع المذاب أقل عن تلك للزيت المصاحب له.

عملية التصليد بالتبريد المفاجئ والضغط:

هذه هى أقدم طريقة حيث يتم التبريد المفاجئ للزيت الحامل للمادة الشمعية وذلك بالتبريد فى مبادلات حرارية ذات ماسورة مزدوجة لتبلر المادة الشمعية والتى عندئذ تنفصل بالترشيح، الطرد المركزى أو الترسيب. نظراً لأن لزوجة الزيت تزداد بعد التبريد المفاجئ، فإن الترشيح يصبح صعباً، مستهلكاً للوقت ومكلفاً. لذلك فإن إزالة المادة الشمعية بالمذيب هى الطريقة التى تم استخدامها.

طريقة إزالة المواد الشمعية بالمذيب:

فى هذه الطريقة يتم أولاً إذابة الزيت الحامل للمواد الشمعية فى مذيب، ثم يتم التبريد المفاجئ (Chilled) للمحلول. الشمع الذى يتبلور (Crystallised) يتم عندئذ فصله من المحلول فى مرشحات التفريغ (Vacuum filters). المذيبان المستخدمان فى هذه العملية هى Propane, Methyl Ethyl ketone (MEK).

متطلبات المذيب لعملية إزالة المواد الشمعية الجيدة:

- يجب أن يكون تام الإذابة مع الزيت عند درجة الحرارة المرتفعة.
- يجب أن يكون إذابته للشمع مهملة.
- وجود المادة الشمعية فى المذيب يجب أن تكون قابلة للترشيح منه.
- درجة حرارة غليان المذيب يجب أن تكون منخفضة لتسهيل عملية الفصل ولسهولة الاستعادة بدون استهلاك كبير للطاقة.
- يجب أن تكون نسبة المذيب إلى شحنة الغذاء منخفضة.
- يجب أن يكون ثابت حرارياً وغير أكال أو عدوانى.

عملية إزالة المواد الشمعية باستخدام ميثيل إيثيل كيتون:


($CH_3COC_2H_5$) (MEK)

عادة يتم خلط المذيب (MEK) مع المواد الأروماتية مثل البنزين والتولوين بالنسبة الآتية: MEK = 25-50%، بنزين 40-60%، تولوين = 12-15% (MEK) يسبب تجمد الشمع فى بللورات، بما يسهل من ترشيحه بينما المواد الأروماتية تزيد من إمكانية المذيب فى إذابة الزيت.

زيت الشحم المحتوى على المواد الشمعية يتم خلطه مع المذيب (بالتسخين) ثم التبريد المفاجئ للخليط أولاً بالتبادل الحرارى من سائل الترشيح البارد (من عملية الترشيح) ثم مع الأمونيا أو البروبين الذى تم تبريده إلى – 20°م لتحويل المادة الشمعية

إلى بللورات. معدل التبريد المفاجئ هو 2- 7°م/الدقيقة. مادة الغذاء التى تـم تبريـدها المفاجئ يتم ترشيحها باستمرار على مرشح أسطوانى دوار بالتفريغ لفصل بللـورات المادة الشمعية من محلول الزيت – المذيب. يتم غـسيل قـشور الـشمع (Waxcake) بمذيب بارد لاستبدال الزيت المتبقى. محلول الترشيح يتم تسخينه لطرد المذيب الـذى يتم تكثفه وتدويره لإعادة الاستخدام. الزيت من عملية الطرد (Flashing) لازال يحتوى على آثار قليلة من المذيب الذى يتم تجريده (Stripped out) بالبخار.

قشور المادة الشمعية تحتوى على المحتوى الأصلى من الماء فى شكل ثلج وكذلك بعضاً من المذيب. يتم صهر هذه القشور الشمعية وإرسالها إلى أسـطوانة الترسـيب حيث يفصل كلاً من الشمع المنصهر والماء، توزيع المذيب بينهما. المذيب المخفف من وحدة تجريد الزيت (Oil stripper) يتم كذلك شحنه نحو أسطوانة الترسيب، حيث بعض من مذيبه ماراً نحو الشمع المنصهر. المجال المائى من الأسطوانة يتم عندئذ تجزئتـه لطرد الماء عند القاع، العلوى يتم تدويره نحو الأسطوانة لاستعادة المحتوى من المذيب بالانتقال إلى الشمع المنصهر. الشمع المنصهر من الhسطوانة يتم عندئذ إرساله إلـى المبخر ووحدة التجريد بالبخار (Steam stripper).المذيب من المبخر يتم إعادته إلـى تدفقات المذيب الساخن. المذيب المخفف من وحدة تجريد المادة الشمعية يـتم إرسـاله ثانياً إلى أسطوانة ترسيب الشمع. مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم (60).

الشكل رقم (60) ازالة المادة الشمعية باستخدام مذيب

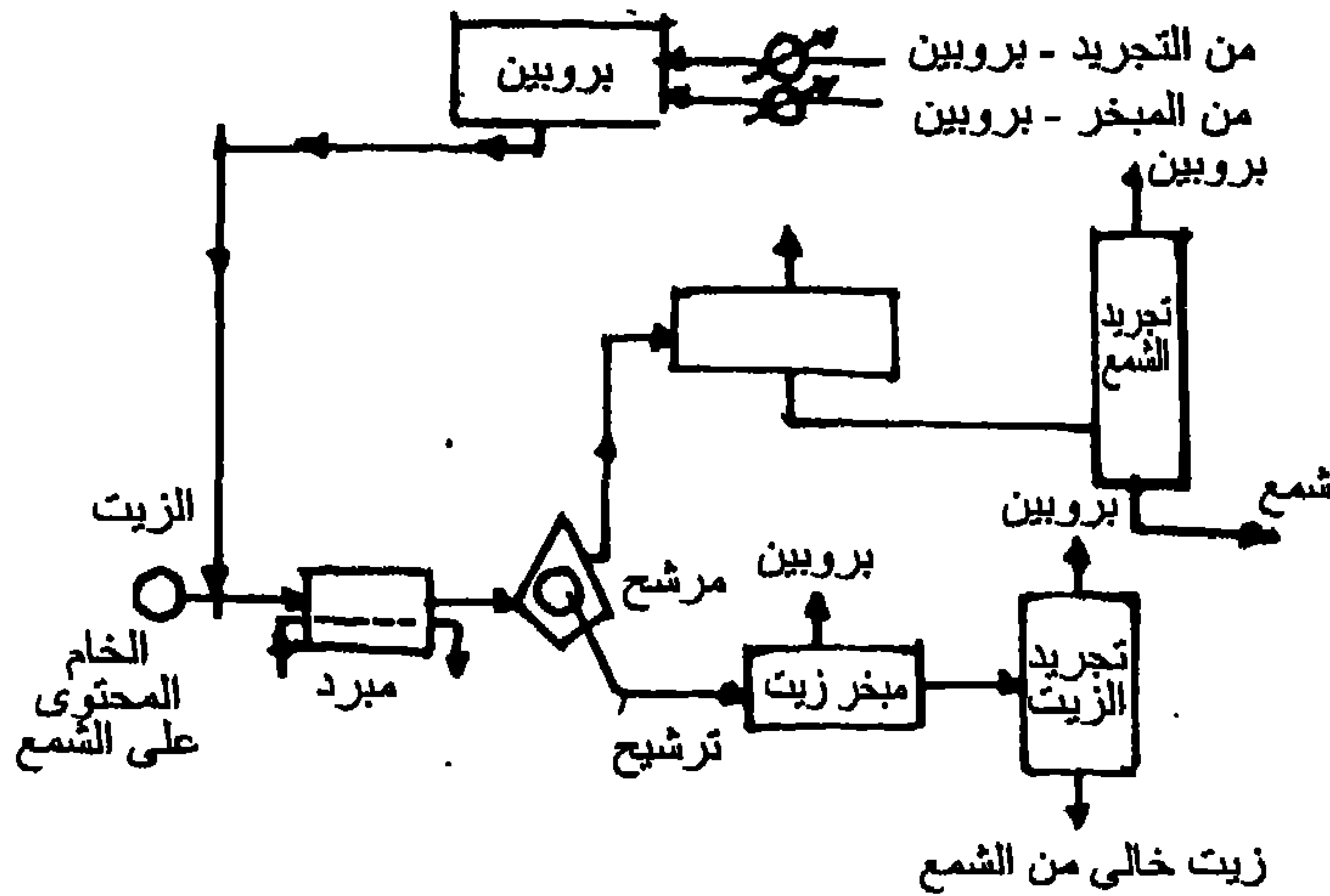
المذيب هو ميثيل ايثيل كيتون

نسبة المذيب إلى زيت التغذية فى عملية إزالة المواد الشمعية بطريقة ميثيل إيثيـل كيتون تتراوح عموماً من 1:1 إلى 4:1. شحنة التغذية الثقيلة تحتاج إلى نسبة أعـلا.

إنتاجية الزيت المزال منه المواد الشمعية هى 89 إلى 92% بينما تلك للشمع هى 8 إلى 11%.

عملية إزالة المواد الشمعية بالبروبين: (CH_3 CH_2 CH_3)

وحدة إزالة المواد الشمعية بالبروبين تشبه إلى حد كبير وحدة (MEK). ولكن مقارنة بعملية إزالة المواد الشمعية بطريقة (MEK) فإنها مفيده ذلك لأن جزء من البروبين المذيب نفسه يتبخر ويحدث تأثير تبريد. بمقارنة السلبيات هى أن عملية البروبين تتطلب استمرار الضغط المرتفع. مخطط لعملية إزالة المواد الشمعية بالبروبين موضح فى الشكل رقم (61).



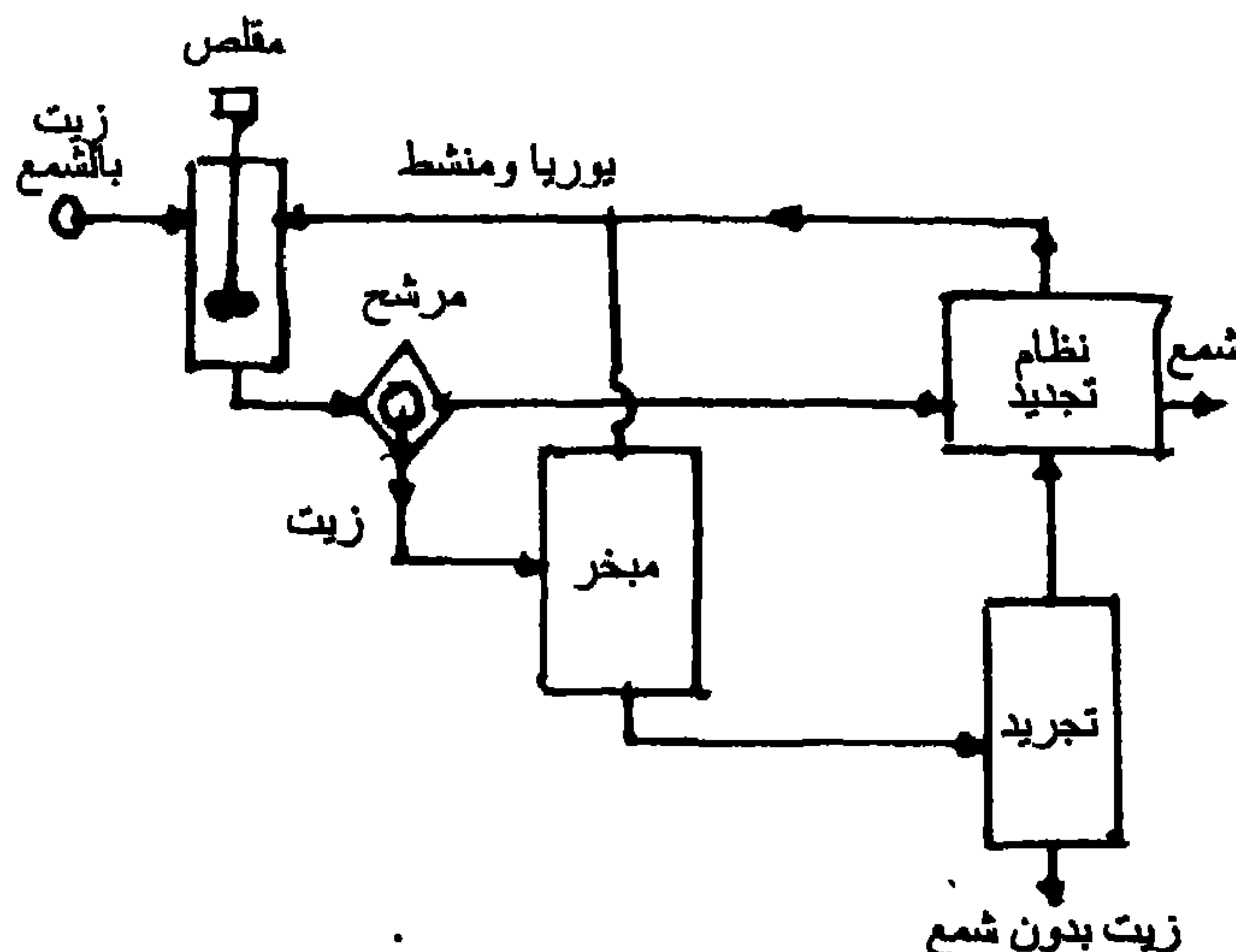
شكل رقم (61) عملية ازالة الشمع بالبروبين

نسبة المذيب إلى شحنة الغذاء هى عموماً مرتفعة (ما بين 2 إلى 3). إذا كانت أقل من 1.6، عندئذ يحدث تكون واستخراج المنتج (Get). إزالة المواد الشمعية بالبروبين تتطلب درجة حرارة منخفضة نسبياً مقارنة بعملية إزالة المواد الشمعية بطريقة (MEK).

عملية إزالة المواد الشمعية باليوريا (urea dewaxing process)

هذه العملية مبنية على حقيقة أن اليوريا تكون معقد صلب قابل للترشيح (Adducts) مع البارافينات الضخمة (مكونات المواد الشمعية) ذات القليل من التشعب الجانبى أو عديمة التشعب (Branching). إزالة المواد الشمعية باليوريا مؤثر جداً فى حالة الشحنات العالية. يستخدم منشط (Actirator) مثل الكحول الميثيلى ليكون الإنتاج كاملاً فى وقت معقول.

تحلل المنتج (Adduct) يتم بإذابة اليوريا فى مذيب مناسب أو بتسخينه إلى حوالى 90°م. مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم (62)



شكل رقم (62) عملية ازالة الشمع باليوريا

إزالة الزيت من المادة الشمعية (Deoiling of wax)

إزالة الزيت من المادة الشمعية يتم لإزالة الزيت المتبقى فى الشمع المنتج فى عملية إزالة المواد الشمعية. محتوى المادة الشمعية من الزيت قد يصل إلى 50% فى حالة عمل التبريد المفاجئ بدون مذيب. الشمع الذى تم تشطيبه يجب أن لا يحتوى زيادة عن 0.5% زيت.

الانضاج (للشمع الارتشاحى لنزع الزيت والرطوبة) – Sweating، عملية اتحاد عاملين Resulting، الاستخلاص بالمذيب (Solvent extraction) تلك هى العمليات الثلاث لإزالة الزيت.

فى عملية الإنضاج (Sweating)، يتم صهر المادة الشمعية الخام (Slack wax) وصبه رقائق سميكة (Thick sheets) والتى يتم تعريضها إلى التسخين البطئ على وعاء مستدير قليل العمق ذو قاع منقب (pans). مع ارتفاع درجة الحرارة فإن خليط الزيت والمادة الشمعية ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة يتم صرفها. يستمر التسخين حتى وصول الشمع المتبقى إلى نقطة الانصهار المطلوبة. يتم تكرار عملية الانضاج هذه لإنتاج مادة شمعية ذات نوعية جيدة.

فى عملية الترسيب، يتم تخفيف الشمع الخام بالنافتا الباردة، وإعادة التبلمر بالتبريد المفاجئ. الفصل النهائى لبلورة الشمع يتم بالطرد المركزى. إزالة الزيت بالمذيب يتضمن خطوات مشابهة كما فى حالة إزالة المواد الشمعية بالمذيب. يستخدم (MEK) أو البروبين لإزالة الزيت من المادة الشمعية.

معالجة المنتجات البترولية بالحامض، القلوى والطفلة:

Acid, Alkali and clay treatment of petroluim products:

1- المعالجة بالحامض : (Acid treatment)

يتم إعطاء معالجة تشطيب بحامض الكبريتيك للمنتجات البترولية ذات كل مجالات الغليان (من النافتا حتى زيوت التزليق). المعالجة المعتدلة بالحامض تزيل المواد المسببه لتكوين الصمغ واللون (أساساً الأوليفينز) والمعالجة الحادة تزيل الكبريت كذلك من المنتجات البترولية.

معالجة المنتجات البترولية بحامض الكبريتيك (In Nutshell) :

- تزيل مركبات النيتروجين، المواد الأسفلتية، الأوليفينز، الداى أولفينز، الأسيتيلين Acetylenes، المواد الأروماتية (بالحامض ذو التركيز المرتفع)، مركبات الكبريت (مثل السلفيدات، الكحولات الكبريتية، ثيوفينز (Thiophenes).
- تحسين اللون، الثبات واللون.
- انخفاض العدوانية وتكوين الصمغ.
- لا تزيل عنصر الكبريت، CS_2، وبعض مركبات الكبريت ذات الوزن الجزيئى المرتفع.

سلبيات معالجة المنتجات البترولية بحامض الكبريتيك هى:

* فاقد تنقية كبير بسبب تكون حمأة الحامض مع وجود مشاكل فى التخلص من تلك الحمأة الحامضية.

معالجة الحامض تتضمن جمع كل من الحامض والشحنة الخام معاً بالنسب المطلوبة وعند درجة حرارة مناسبة ثم فصل المجالات بالترسيب.

المجال الزيتى تتم معادلته والتخلص من الحامض المستهلك. يتم عندئذ تجزئة (Fractionate) المنتج لإزالة المنتجات ذات درجة حرارة الغليان المرتفعة أثناء المعالجة بالحامض.

عموماً يستخدم H_2SO_4 بتركيز 93% (66°Be). إذا كان الهدف هو فقط تحسين لون المقطرات الخفيفة، فإنه عندئذ يتم استخراج الحامض المخفف أكثر من ذلك. تنقية زيوت التشحيم تحتاج إلى تركيز حامض كبريتيك حتى 98%. درجة حرارة الالتصاق المنخفضة تنتج ألوان منتجات ذات لون أفضل وتساعد على إزالة مركبات الكبريت. الجازولين (Gasolines) يعالج عند درجة حرارة من 20- 30 ْم، تستخدم درجة حرارة أعلا (30- 50 ْم) لمعالجة الكيروسين (Kerosenes) ذلك لأن إزالة المواد الأروماتية، الهيدروكربونات الغير مشبعة والمادة الأسفلتية يكون مفضلاً عند درجات الحرارة تلك. زيوت التزليق عالية السرعة تظل فى حاجة إلى حرارة أعلا (40- 80 ْم) لضمان الالتصاق الجيد مع الحامض. درجات الحرارة المرتفعة تساعد على زيادة الفقد فى عملية التنقية. المنتجات الثقيلة تحتاج إلى زمن التصاق أطول.

لقد كان استخدام (Acetic anhydride)، حامض الهيدروفلويك لتحسين ثبات اللون والرائحة للمقطرات محدوداً جداً.

المعالجة بالقلوى (الصودا الكاوية):

(Alkali "Caustic soda" Treatment)

بعد المعالجة بالحامض، فإن المنتجات البترولية المنقاة يتم إعطاءها دفعة غسيل بالصودا الكاوية لمعاجلة الحموضة. الغسيل بالقلوى يزيل كذلك المواد الحامضية الطبيعية الموجودة أصلاً مثل كبريتيد الهيدروجين، Carbonyl sulphide , fatty acids, aryl mercaptans, lower aliphatic mercaptans phenol, naphthenic acids من المنتجات البترولية.

المعالجة بالطفلة : (Clay treatment)

الطفلة تستخدم كمادة امتصاص للمواد الغير مرغوبة من المنتجات البترولية تستخدم لمعالجة بالطفلة للآتى:

- إزالة اللون وتثبيت الجازولين بالتكسير (Cracked Gasoline)
- إزالة الكبريت من الجازولين والكيروسين الذى تم إنتاجه من برج التقطير عند الضغط العادى (Straight run),
- إزالة اللون من منتجات الزيت الثقيل.
- معادلة الزيوت الثقيلة التى عولجت بالحامض والتى لا يمكن غسيلها بالصواد الكاوية بسبب صعوبة الاستحلاب.

- إزالة (امتصاص) الزرنيخ من شحنة التغذية نحو التهذيب بالعامل الوسيط (Catalytic reforming).
- إزالة الراتنجات الأسفلتية والمواد الحامضية من الزيوت الثقيلة والمواد الشمعية.
- تحسين مقاومة الأكسدة للمنتجات.

فى معالجة الجازولين والكيروسين تعمل الطفلة كعامل وسيط بينما لإصلاح شحنة التغذية والزيت الثقيل فإنها تعمل كمادة إدمصاص (Adsorbent). الزيوت ذات المحتوى العالى من الأسفلت، يتم تجريدها من الأسفلت بالمعالجة بالحامض أو الاستخلاص بمذيب ثم إعطائها معالجة بالطفلة. المعالجة التقليدية للمنتجات البترولية بالحامض يليها المعالجة بالطفلة لمعادلة الشحنة بامتصاص الحمأة والمواد الحامضية.

الطفلة (مثل البوكسيت، تراب القصار (Fuller's Earth) تعمل كعامل وسيط لبلمرة المواد المكونة للون والصمغ في تكسير الجازولين (Cracking Gasoline's). والطفلة كذلك كعامل وسيط في تحويل الكبريتيدات العضوية (Organic Sulphides) والكحولات الكبريتية (Mercaptans) إلى كبريتيد الهيدروجين (H_2S) وهيدروكربونات عند 300 – 350°م. معالجة الطفلة بالمجال السائل تتم إما بإنفاذ السائل عبر المادة لإستخلاص ما بها (الرشح Percolation) أو بالترشيح (Contact Filteration). الأول يتكون من إرشاح شحنة السائل خلال طبقة من الطفلة ثابتة أو متحركة. في الترشيح يتم خلط السائل مع مادة الامتصاص (Absorbent)والترشيح.

في معالجة الطفلة في المجال التجارى (Vapour Phase)، يتم إمرار الأبخرة فوق طبقة مثبتة من الطفلة. في ظروف إزالة الكبريت، فإن رواسب الكوك تعيق نشاط العامل الوسيط الذى يمكن عادة تنشيطه بحرق الكوك. التخلص من الطفلة المستنفذة يعتبر مشكلة كبيرة ذلك لأن الاحتياج إليها محدود في طوب خبث الفرن (Cinder Bricks).

الطفلة المستنفذة من العمليات بخلاف عملية إزالة الكبريت عادة لايتم تجديدها.

إزالة الأسفلت: Deasphilting

المادة الأسفلتية هى مركبات ذات وزن جزيئي مرتفع الجودة في البترول بتركيز يتراوح من صفر إلى 65 % ولها درجة حرارة غليان مرتفعة في مجال زيوت التزليق وزيوت الغاز (الديزل) الثقيلة. الأسفلت يتأكسد بسرعة وسكون حمأة كربونية ولذلك يلزم إزالته من زيوت التشحيم. الأسفلت غير مرغوب في شحنه التغذية للتكسير

بالعامل الوسيط (Catalytic Cracking) ذلك لأنه يكون الكوك.الطرق التى يتم بها إزالة الاسفلت هى التقطير (عند الضغط الجوى أو تحت التفريغ) أو المعالجة بالحـامض أو الاستخلاص بمذيب (Propane). المعالجة بالحامض لإزالة الأسفلت هى عملية ملغـاة بسبب الفقد الكبير في الهيدروكربونات. معظم إزالة الأسفلت يتم التقطير (الجـوى أو بالتفريغ). ولكن، العديد من المواد المرغوب فيها لزيت التزليق لا تزال متروكة فـي المتبقي من التقطير بالتفريغ. من وجهة نظر هذه فإن إزالة الأسـفلت بالمـذيب هـي الطريقة الأفضل.

عملية مذيب البروبين لإزالة الأسفلت:

Propane (Solvent) Deasphalting process:

البروبين يذيب الهيدروكروبنات وينبذ (Rejects) المواد الأسفلتية القريبة من درجة حرارتها الحرجة (Critical Temperature – التى لا يمكـن فوقهـا التـسييل للمـادة الأسفلتية). وهو يذيب كذلك الجزئيات الصغيرة تفضيلياً مقارنة بالجزئيات الكبيرة. فى مجال الظروف المستخدمة، فإن رفع درجة حرارة البروبين يقلل مـن قدرتـه علـى الإذابة ويحسن من الخاصية التفضيلية. زيادة نسبة المذيب (البروبين) إلى الزيت يزيد من حدة الفصل.

الخام المزال أجزاؤه المتطايرة (المخطوف Reduced –crude) يتم تغذيته قريباً من القمة والبروبين السائل قريباً من القاع لبرج التصاق السائل – السائل أى (برج إزالـة الاسفلت). البروبين يمر إلى أعلا البرج، مذيباً للزيت وحاملاً له إلى أعـلا. المـادة الأسفلتية تمر إلى الخارج عند القاع. قمة قاع البرج يتم تسخينها بالبخار لخفض طاقة حمل الزيت للبروبين. نتيجة لذلك، فإن بعض الزيت ينعكس (Refluxes) أسفل البـرج لتحسين حدة الفصل. بعض البروبين يذاب فى الأسفلت (المرفوض والمنبذ) حيث يزال بالتبخير والتجديد بالبخار. بالمثل فإن البروبين من الزيت المزال منه الأسـفلت يـتم كذلك إزالته. تلك يتم تكثيفها وإعادة تدويرها.

معايير عملية إزالة الأسفلت بالبروبين كالآتى :

برج إزالة الأسفلت :

درجة حرارة القاع = 40- 55°م

درجة حرارة القمة = 65- 85°م

الضغط = 37.5 كجرام/سم^2

الارتفاع = 12 متر.

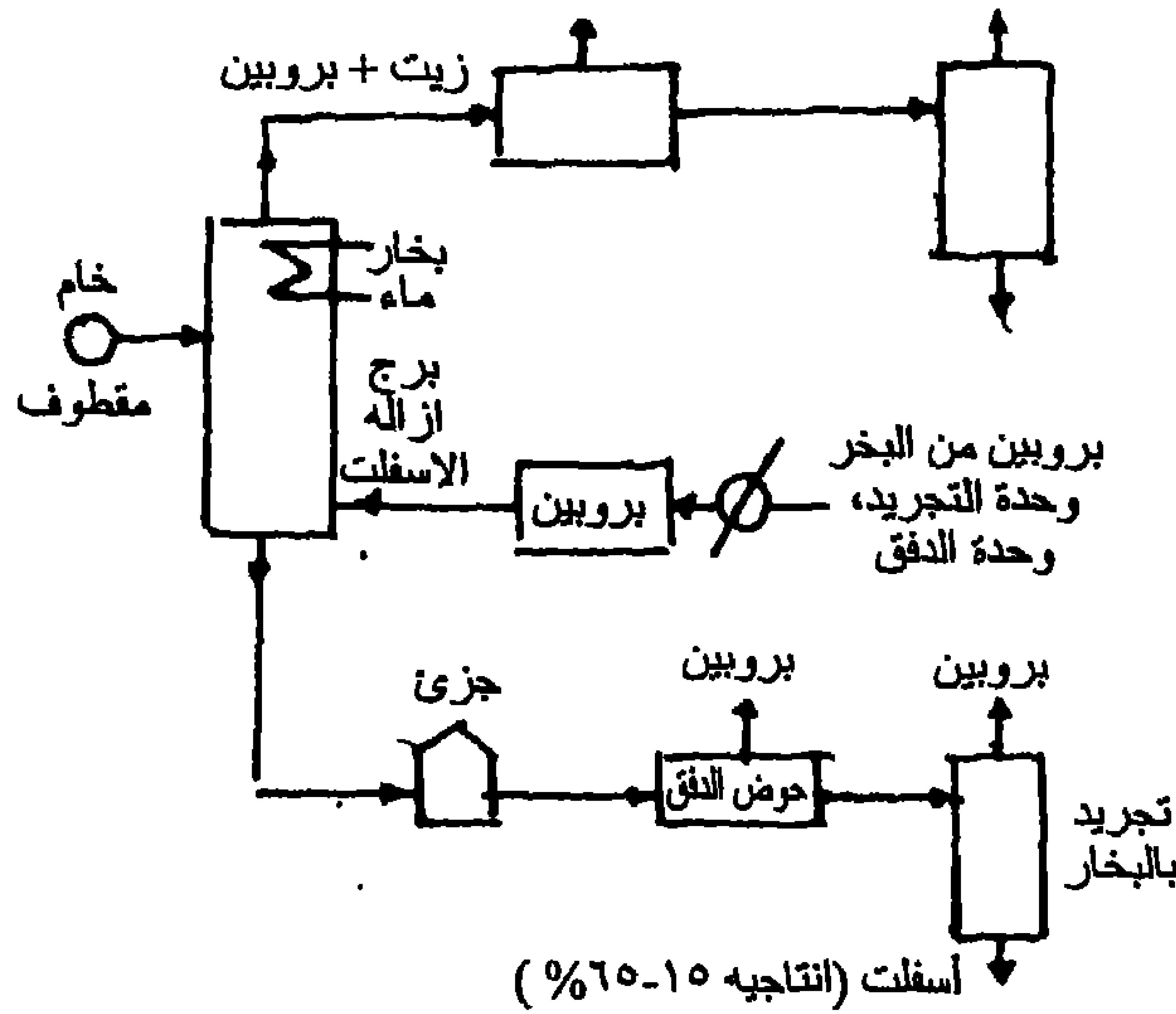
عدد الصوانى المثقبة = 16.

نسبة البروبين إلى الزيت هى 4-12 (بالحجم) ونقطة الليونة للأسفلت هى حوالى 60°م.

عند درجة الحرارة العالية لقمة برج إزالة الاسفلت (حوالى 90°م)، فإن شحنة التزليق الثقيلة يتم التخلص منها مع الأسفلت عند القاع. يتم عندئذ تغذية النهايات السفلى (Bottoms) إلى البرج الثانى الذى يعمل عند الظروف العادية لفصل شحنة زيت التزليق الثقيلة من الأسفلت. وهذا يسمى تجزئة البروبين لأن مثل هذه العملية تفضل زيت التزليق الكامن إلى جزئين.

الأسفلت الذى يتم استعادته يتم تنقيته بعد ذلك بنفخ الهواء فى وجود عامل وسيط مثل كلوريد الحديديك، وخامس أكسيد الفوسفور بما يرفع من درجة ليونته.

مخطط لعملية إزالة الأسفلت بالبروبين موضح فى الشكل رقم (63)



الشكل رقم (63) عملية ازالة الاسفلت بالبروبين

إزالة المواد الأروماتية من الكيروسين:

Dearomatisation of kerosene (Edeleanu process)

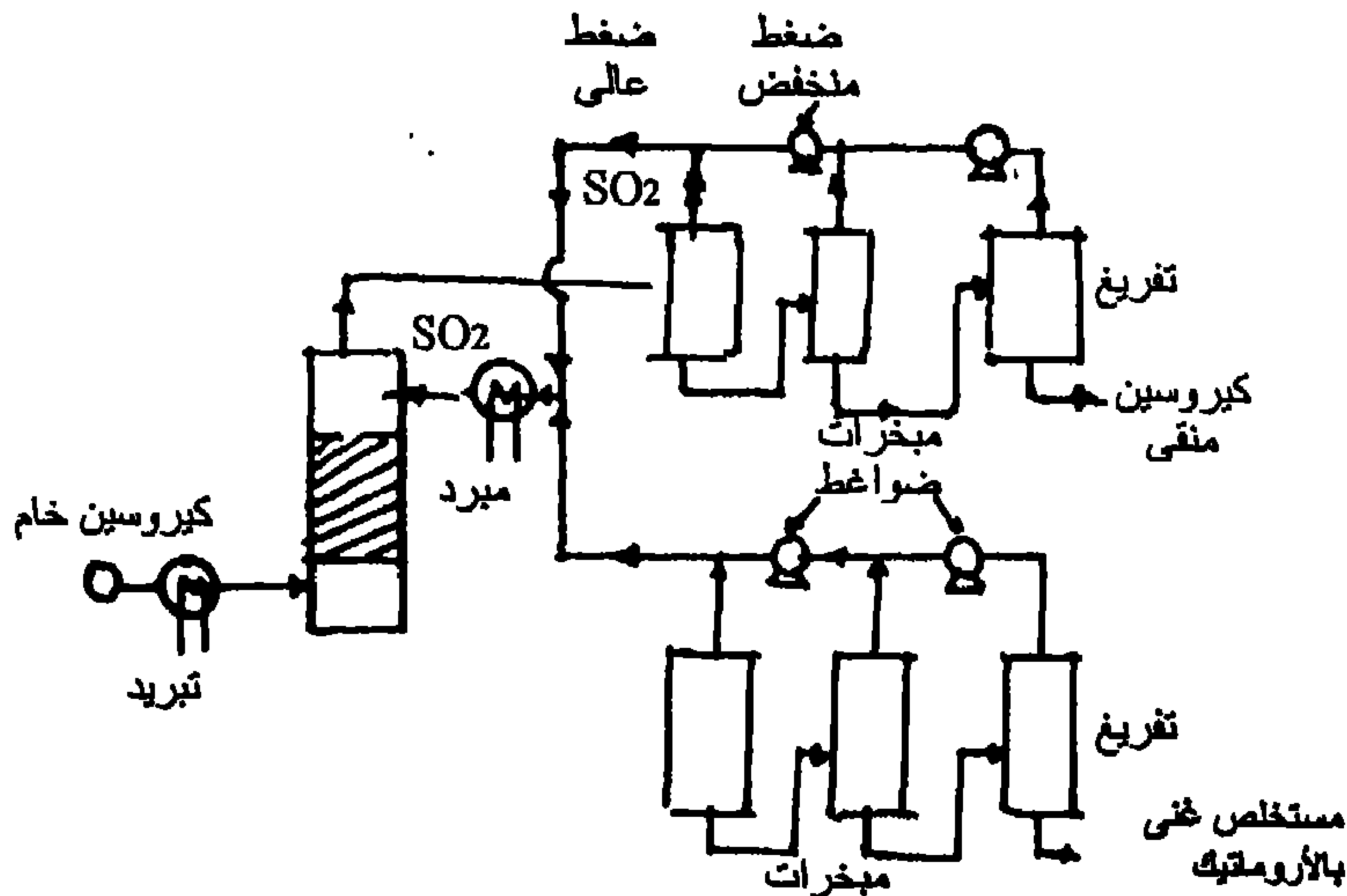
إزالة المركبات الأروماتية من الكيروسين يكون بسبب كون الكيروسين منتجاً للدخان (أى خفض درجة دخان الكيروسين). لذلك فإن المواد الأروماتية تزال من الكيروسين بواسطة الاستخلاص بمذيب سائل ثانى أكسيد الكبريت فى عملية تسمى عملية (Edeleanu). عند درجة حرارة غليان ثانى أكسيد الكبريت السائل (- 10°م) فإنه يذيب المواد الأروماتية تماماً، المواد الغير مشبعة، للكحولات الكبريتية، وكثير من

مركبات الكبريت الأخرى ولكن تظل البارفينات والنفثينز (Paraffins, Naphthenes) غير مذابة فيه. سلبية هذا المذيب (سائل ثانى أكسيد الكبريت) هو أنه لا يمكن تحمل الرطوبة فى النظام حيث يصبح المذيب شديد العدوانية.

فىهذه العملية لتنقية الكيروسين، لتحسين نقطة دخانة، يتم تجفيف الكيروسين الخام، وتبريده ثم شحنه فى برج الحشو للاستخلاص عند القاع. المذيب المعاد تدويره (سائل SO_2) يتم تبريده وتغذيته عند القمع. كلاً من النتاج المنقى (Reffinate) العلوى وتدفقات المستخلص عند القاع يتم تغذيتهما إلى مبخرات ثلاثية التاثير (Triple effect evaporators) لاستكمال استعادة ثانى أكسيد الكبريت. المرحلة الأولى فى كل من كلا المبخرين تعمل عند ضغط مرتفع (6 جوى) والتى تكون كافية لتكثيف بخار المذيب بدون ضغط. المرحلتان الأخريتان تعملان عند ضغوط منخفضة (25 مليمتر زئبق فى المرحلة الأخيرة) وتحتاج ضغط لتسييل أبخرة المذيب. يوجد برج تخفيف صغير (فى مسار SO_2 للإزالة المستمرة لبخار الماء) المصنوع من مادة مقاومة للتآكل.

باستخدام مذيب لتغذية نسبة 100 ودرجة حرارة الاستخلاص (− 18 ْم) مع التغذية (كيروسين) ذو 14% محتوى من الأروماتيك، من الممكن الحصول على منتج (جازولين منقى) به 2% فقط من الأروماتيك والاستخلاص يحتوى على 82% أروماتيك. الفقد فى المذيب هو حوالى 0.4 كجرام لكل ألف لتر من الشحنة.

مخطط لطريقة (Edeleanu) موضح فى الشكل 64.



شكل رقم (64) ازالة المواد الأروماتيه من الكيروسين

يمكن استخدام الاستخلاص بثانى أكسيد الكبريت لاستعادة المواد الأروماتية من زيت الغاز السولار، والديزل والنافتا.

مواصفات الكيروسين موضحة فى الجدول التالى (20/2)

الخواص	النوع الممتاز	النوع المتدنى
الحموضة، غير عضوية	لا شئ	لا شئ
نوعية الاحتراق أ- قيمة التفحم ملجرام/كجرام من الزيت المستهلك (أقصى قيمة)	20	–
ب- تألق بترولي على زجاج المدخنة	ليس أعمق من الرماد	–
اللون (ASTM) ليس أعمق من	–	5.0
اللون (مقياس اللزوجة) أدنى	21	–
تآكل شريط النحاس لمدة 3 ساعات عند 30°م	ليس أسوأ من رقم 1	ليس أسوأ من رقم 2
التقطير: أ- الاستعادة % عند أقل من 200°م، الدقيقة	20	–
ب- الاستعادة %عند أقل من 300°م، الدقيقة	–	60
ج- نقطة الغليان النهائية °م، أقصى	300	–
نقطة الاشتعال °م أقصى	35	35
نقطة الدخان، أدنى،مم	20	12
الكبريت، إجمالى النسبة بالوزن أقصى	0.25	0.3

عمليات الاستخلاص بالمذيبات الأخرى:

Other solvent extractionprocesses

الاختلاف فى الإذابة فى المذيبات المناسبة هو أساس استبانه (Resolving) الشحنة إلى منتجين أو أكثر أو تنقية المنتج من الملوثات الضارة.

يستخدم استخلاص المذيب فى وحدات التكرير الحديثة بهدف:

أ- تحسين نوعية زيوت التشحيم والتزليق بإزالة المواد الأروماتية ومركبات الكبريت.

ب- تفصل الخام المقطوف (المزال منه المواد الخفيفة) والمتخلفات (Residuum) إلى زيوت التزليق والأسفلت (إزالة الأسفلت).

جـ- تحسين الكيروسين، وقود الديزل وزيوت التسخين بإزالة المواد الأروماتية والأولفينات ومركبات الكبريت.

د- تحسين شحنة التغذية للتكسير بإزالة الاسفلت والمواد الأخرى المنتجة للكوك (أى إزالة الكربنة).

هـ- فصل الزيوت الحاملة للمواد الشمعية إلى المادة الشمعية والزيت الخالى من المواد الشمعية (إزالة المواد الشمعية).

و- استعادة البنزين، التولوين، الإكزايلين من النافتا المناسبة.

ز- فصل الأيزوبيوتين من تدفقات Butane – Butene، الخ.

عمليا لتحسين نوعية زيوت التزليق، تستخدم عمليات استخلاص بالمذيبات أخرى مثل استخلاص الفيرفورال (Furfural)، استخلاص الفينول، عملية الاستخلاص باستخدام طريقة (Duo-sol).

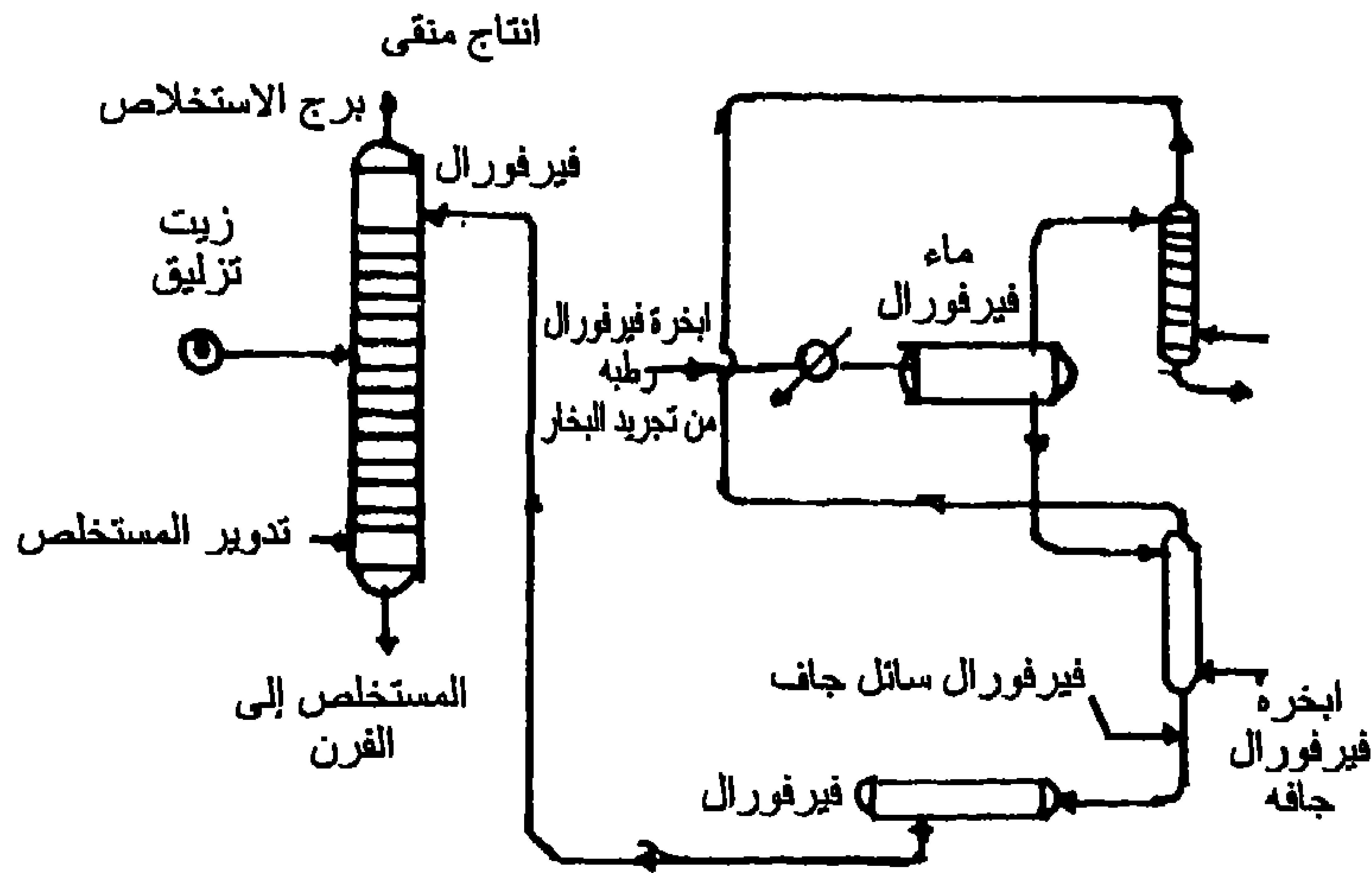
تستخدم المواد عديدة الحلقات (Poly cyclic) غير مناسبة فى زيوت التزليق بسبب انخفاض مؤشر لزوجتها. الزيت الغنى المواد النفثينية (Naphthenes) غير مناسب لإنتاج زيوت المحرك. المواد الأروماتية عديدة الحلقات يمكن إزالتها بالاستخلاص بمادة Fur foral، الفينول وعمليات Duo-sol.

الاستخلاص بالفيرفورال : Fur fural Extraction

زاد استخدام الاستخلاص بالفيرفورال فى تحسين زيوت التزليق. المواد الأروماتية عالية الإذابة فيه. الرطوبة المنخفضة فى النظام لا تمثل أى مشكلة وفى الواقع فإن كمية صغيرة منها يتم تركها عن قصد فى المذيب لزيادة قدرته التفضيلية (Setectivity). هذا بالإضافة إلى أنه رخيص نسبياً وغير سام. الرمز الكيماوى للفيرفورال = [$2\text{-}C_4H_3O\text{-}CHO$] فى عملية الاستخلاص بالفيرفورال، يتم شحن شحنة الغذاء (زيت التزليق) إلى وسط برج الاستخلاص ويمر إلى أعلا فى اتجاه معاكس إلى المذيب (الفيرفورال) الذى يتم إدخاله عند القمة. المذيب يستخلص الفيرفورال (حوالى 90% فيرفورال) يتم تسخينه فى فرن ودفعه وميضياً (Flashed) لدفع أبخرة الفيرفورال والآثار الأخيرة بالتجريد بالبخار. التدفق المنقى يحتوى كذلك 10% فيرفورال الذى تتم استعادته بواسطة الومضات (Flashing off). يتم إعادة تدويرها بعد التكثيف.

الفيرفورال مذيب مستقر غير سام، رخيص نسبياً، متاح، وهو إنتقائى عند درجات الحرارة المرتفعة أكثر من مذيبات أخرى. لذلك، فإن له ميزتان: السوائل أقل لزوجة عند درجات الحرارة المرتفعة والالتصاق للغذاء والمذيب يكون سهلاً. كذلك، الشحنات الشمعية يمكن تصنيعها بدون صعوبة.نظراً لأن تفضيلية الفيرفورال يتم إتلافها بالماء، فإن المذيب الذى يتم تدويره يجب إزالة المياه منه باستمرار.

عند تكثيف الفيرفورال من عملية التجريد بالبخار، ومجالين السائل الناتجين - أحدهما أساساً الفيرفورال، الآخر أساساً الماء يتم وضعهما فى برميل ترسيب. فإن طبقة الفيرفورال التى تنفصل يتم تجريدها من الماء بواسطة الالتصاق بالتيار المعاكس فى برج مع أبخرة الفيرفورال الجافة. الفيرفورال الرطب الذى يتم سحبه من أعلا يتم تكثيفه وعودته برميل الترسيب. طبقة المياه من البرميل تجريدها من الفيرفورال الذى تحتويه وذلك بالالتصاق مع البخار عن طريق التدفق المعاكس للتيار. كذلك فإن الفيرفورال الرطب الذى تم سحبه من أعلا هذا البرج يتم كذلك تكثيفه وعودته إلى برميل التكثيف. لذلك فإنه يتم فصل مكثفات الفيرفورال الماء إلى الفيرفورال الجاف والفيرفورال الخالى من الماء. يتم تدوير الفيرفورال الجاف إلى برج الاستخلاص والتخلص من الماء. مخطط لعملية الاستخلاص بالفيرفورال موضح فى الشكل رقم (65).



شكل رقم (65) عملية الاستخلاص بالفيرفورال

الأبراج الحديثة للاستخلاص بالفيرفورال تحتوى حوالى 10-15 متر من حلقات راستنج (Rasching rings)، مع معدة إعادة توزيع عند حوالى 1.5 فاصل. معدلات الشحن تتراوح من 1.5 إلى 7.5 متر مكعب من الزيت فى كل ساعة على المتر المربع من مقطع البرج. درجة حرارة الهيدروكاربون الداخل تتراوح من 45 إلى 105 ْم ودرجة حرارة المذيب الداخل من 95 إلى 145 ْم. درجة الحرارة التقليدية عند القمة لوحدة الاستخلاص (Extractor) تتراوح بين 110 ْم، 145 ْم ودرجة حرارة القاع هى

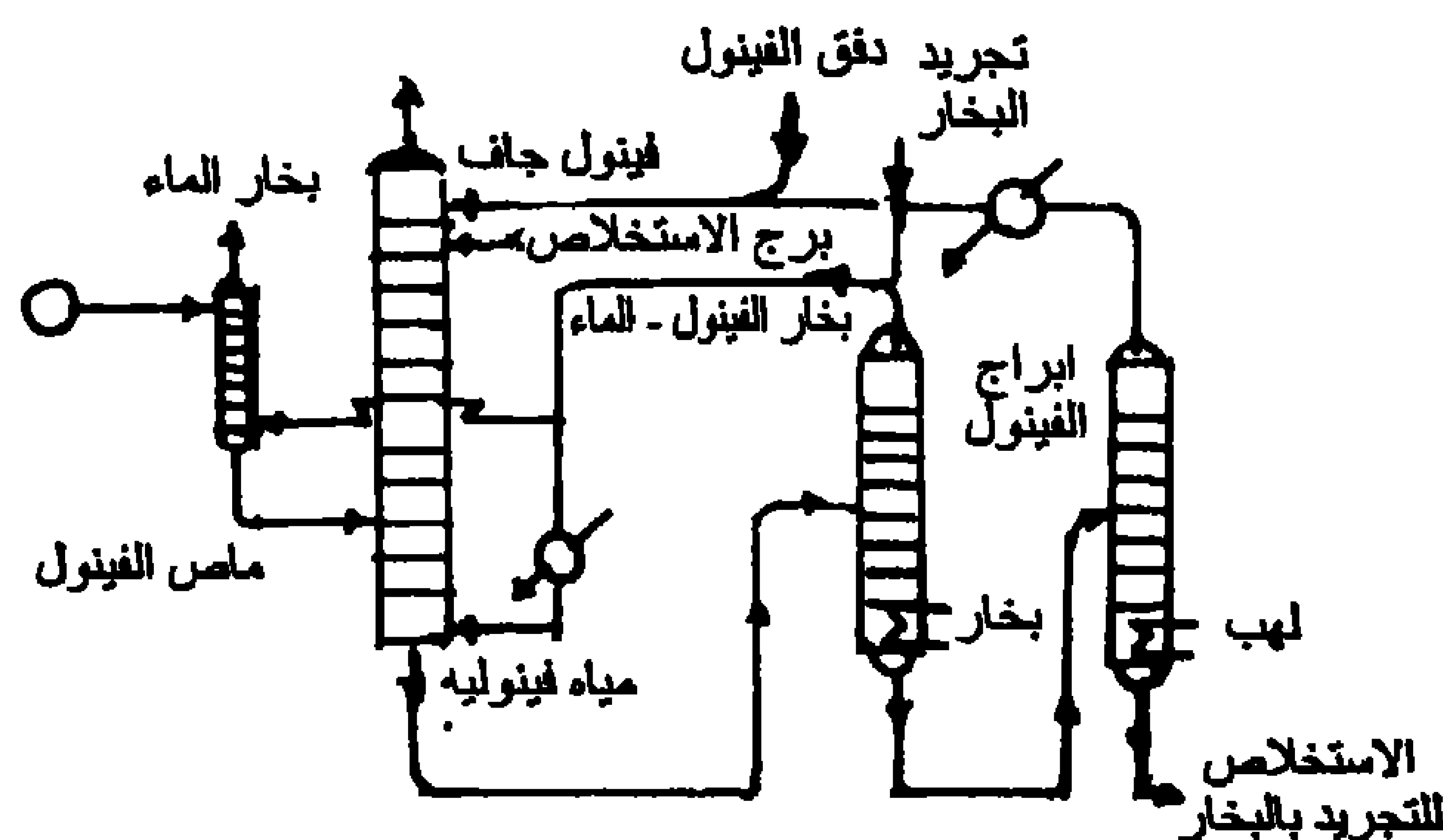
من 0.5 إلى 25°م أقل. يتم تدوير من 2 إلى 5 أضعاف الحجم للمذيب لكل حجم من شحنة الزيت. الفيرفورال له فقد حوالى 0.3% من الكمية التى يتم تدويرها.

عملية الاستخلاص بالفينول: Phenol Extraction

ولكن بالنسبة لحقيقة أن الفينول سام ويتجمد عند درجة الحرارة العادية، إلا أن خواص إذابته تشبه للفيرفيورال. كما أن استعادة المذيب أسهل وأرخص. وهو يستعمل كثيراً فى تحسين زيوت التزليق.

فى عملية استخلاص الفينول، يتم أولا التصاق شحنة الغذاء (زيت التزليق) مع البخار العادم (أساساً بخار الماء) لاستعادة الفينول ثم الشحن نحو الجزء السفلى لبرج الاستخلاص المرتد (Refluxed Extraction) حيث يرتفع من خلاله فى عكس إتجاة الفينول المذيب. يتم الارتداد (Reflux) بإدخال الماء عند قاع البرج. تتم تجزئة المستخلص الغنى لطرد محتواه من الماء، بخار الماء الفينول المسحوب من أعلا يرسل إلى وحدة امتصاص الفينول. يتم استعادة الفينول من مجالات المستخلص والمنقى (Extract and Raffinate) بالتسخين ثم الدفع الوميضى (Flashing) ثم التدوير نحو برج الاستخلاص. الفينول المتبقى يتم تجريده من كلا التدفقين بواسطة البخار فى أبراج التفريغ. نظام استخلاص الفينول يعمل عند درجة حرارة أقل نسبياً مقارنة باستخلاص الفيرفورال.

مخطط لعملية الاستخلاص بالفينول موضح فى الشكل رقم (66)



شكل رقم (66) عملية استخلاص من الفينول

بالنسبة لشحنات غذاء معينة يستخدم الفينول المائى (< 12% ماء) لتمكين الفصل للمجالين.

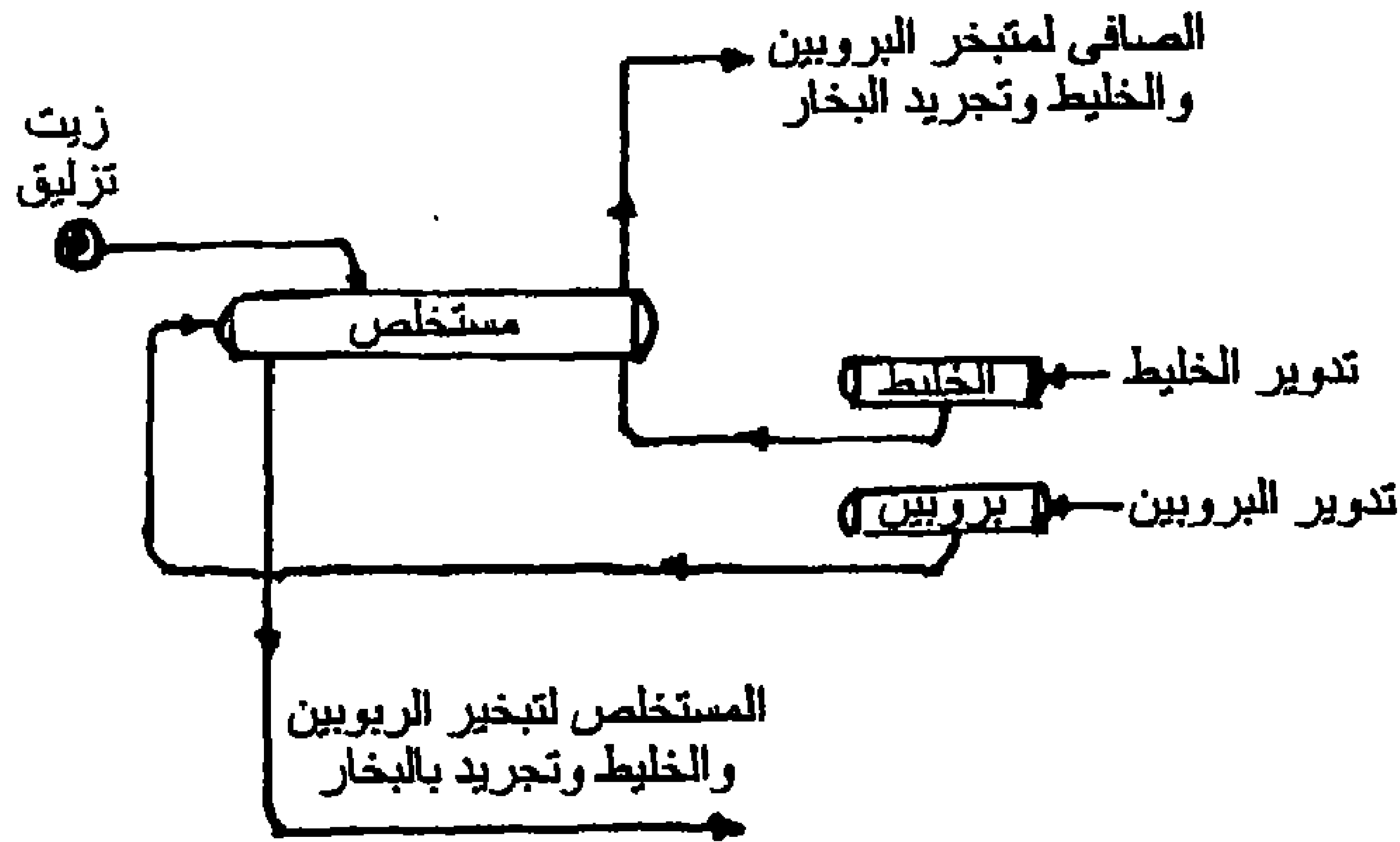
معظم أبراج استخلاص الفينول تحتوى على 14 إلى 20 صانية مثقبة، وشحنة الزيت تتراوح ما بين حوالى 1.5 إلى ح والى 4.5 متر مكعب فى الساعة على المتر المربع من مقطع البرج. درجة حرارة قمة البرج تتراوح ما بين 70°م، 125°م، درجة حرارة القاع هى حتى 25°م أقل. كمية المذيب التى يتم تدويرها تتراوح من 1.4 إلى 8 ضعف شحنة الزيت. الفقد فى الفينول هو 0.02 إلى 0.03% من الكمية التى تم تدويرها.

عملية الاستخلاص بالمذيب المزدوج : (Duo – Sol Extraction)

خليط من البروبين مع خليط الفينول – الكريزول يسمى (Selecto) يستخدم كمذيب فى عملية الاستخلاص بالمذيب المزدوج لتحسين زيوت التزليق. سيليكو (خليط الفينول والكريزول) يذيب الأسفلت، المواد الأروماتية عديدة الحلقات Naphthenic (Polysyclic) Hydrocarbons الأجسام الملوثة، بينما مذيب آخر (البروبين السائل) يذيب الهيدروكربونات البارافينية ويرسب الأسفلت. لذلك فإن عملية المذيب المزدوج (Duo-lol) لها وظيفتان. هما إزالة الأسفلت بالإضافة للهيدروكربونات الغير مرغوبة التى تزال فى عمليات استخلاص أخرى.

معدة الاستخلاص تتكون من 7–9 مراحل خلط – ترسيب تعمل على التوالى. يتم شحن البروبين إلى أحد نهاية المرحلة، خليط من الفينول والكريزول إلى الأخرى. كلا المذيبان يمر خلال المستخلص (Extractor) فى اتجاه معاكس. يتم شحن شحنة الغذاء (زيت التزليق) إلى مرحلة متوسطة يتم توزيع نفسها ما بين كلا المذيبين. المنقى الغنى بتدفق البروبين يمر فى عكس اتجاه لتدفق الفينول – الكريزول الداخل، والذى ينقى النتاج المنقى بالتصفية (Raffinate) باستخلاص المتبقى من الأسفلت والمركبات عديدة الحلقات. المستخلص الغنى بالفينول كريزول يمر فى اتجاه معاكس نحو تدفق البروبين الداخل الذى يجرى نوع المادة المنقاة من المستخلص وبذا يحسن الاستعادة. يتم تجريد كلاً من المنقى والمستخلص من محتواهما من البروبين والفينول-كريزول بعدة مراحل من التبخير والتجريد بالبخار.

عملية المذيب المزدوج تعمل عند 15– 65°م. درجة الحرارة العليا تكون محدودة بضغط البخار للبروبين ودرجة الحرارة الصغرى بتبلر الشمع أو الفينول. نسبة المذيب إلى الزيت هى حوالى 4. خليط البروبين الفينول-كريزول يفقد من 0.2 إلى 0.03 على التوالى للتدوير. المحتوى من الماء لخليط الفينول-الكريزول يتم تعليقه عند أقل من 0.15% مخطط لوحدة المذيب المزدوج موضح فى الشكل رقم 67.



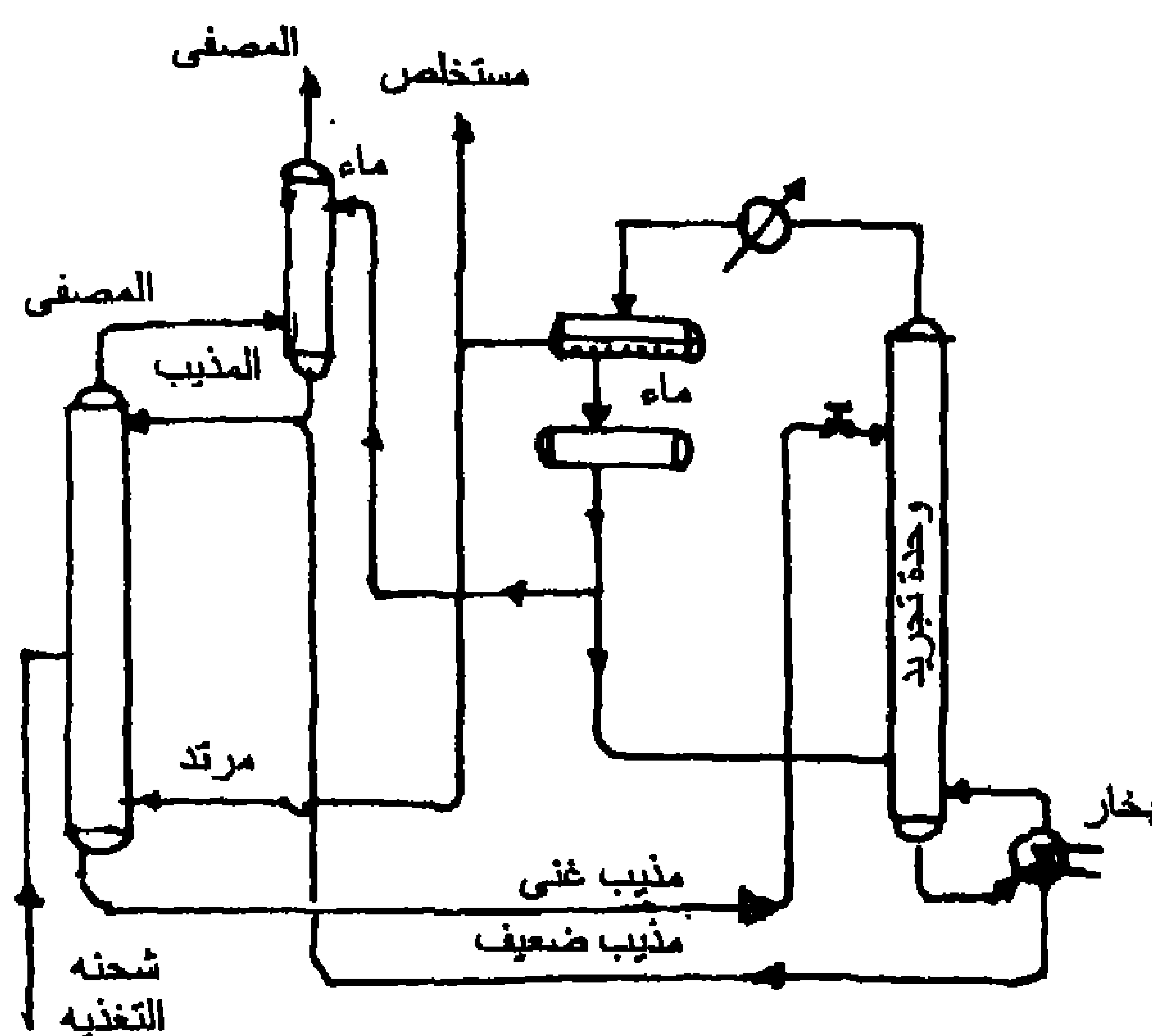
شكل رقم (67) عملية الاستخلاص DuoSol

عملية استخلاص يودكس (جليكول) Udex (Glycol Extraction process

فى هذه العملية يستخدم محلول مائى (10% ماء) لمركب (Diethylene glycol) لاستخلاص المواد الأروماتية الخفيفة (مثل، البنزين، التولوين، والإكزايلين) من المنتج المحسن بالعامل الوسيط (Catalyst reformate) أو نافتا التكسير (Cracked Naphtha) بعملية يودكس. يستخدم المنتج كنوع جازولين عالى الجودة أو لتصنيعه لاحقاً لاستعادة المواد الأروماتية النقية.

فى عملية يودكس، يتم إدخال شحنة التغذية إلى مبستخلص مرتد أى (Refluxed Extractor). المذيب الغنى يمر نحو تجريد المذيب الذى منه يتم الاستخلاص من القمة بمساعدة البخار وجزء من الاسترجاع يتم ارتداده نحو المستخلص (Extractor). المنقى من المستخلص يتم غسيله بالماء لاستعادة الجليكول المذاب. يتم جمع الغسول مع المذيب من قاع تجريد المذيب والتدفق المخلوط يتم تدويره نحو المستخلص.

نظراً لأن معظم المواد الأروماتية المنتجة من عملية يودكس تعمل كشحنة غذاء لصناعة البتروكيماويات، لذلك فإنه يجب أن تكون عالية النقاء. لهذا السبب، يتم استخدام نظام الاسترجاع. مخطط للعملية موضح فى الشكل رقم (68).



شكل رقم (68) عملية الاستخلاص بالجليكول

شحنة التغذية هى عادة المنقى بالعامل الوسيط (Catalytic reformate)، كذلك فإن النافتا بالتكسير (Cracked Naphtha) يمكن أن تستخدم كذلك. المذيب الغنى من المستخلص يمر إلى تجريد المذيب، الذى منه يتم أخذ الاستخلاص من أعلا بمساعدة البخار.

الفصل الحادى والعشرين
خواص المنتجات البترولية
Properties of Petroleum Products

21

الخواص الهامة للوقود السائل، البترول/ المنتجات البترولية التى تجعله مناسباً لاستخدامات معينة تختلف من حالة إلى أخرى. لا يوجد اختبار واحد أو خاصية من تقيمهم.

بعض الخواص الهامة سيتم مناقشتها هى:

1- الجاذبية النوعية (Specific gravity)

الجاذبية النوعية تعين أقصى قوة لوحدة الوزن/ الحجم. الهيدروكربونات ذات الجاذبية النوعية المنخفضة (البارافينات) لها أقصى طاقة حرارية لوحدة الحجم الهيدروكربونات ذات الجاذبية النوعية العالية (الأروماتيك) لها أقصى طاقة حرارية لوحدة الوزن. ولكن، القيمة الحرارية العالية للبارافينات العادية لا يمكن استخدامها كلية بسبب انخفاض معدل التخبيط لها. المواد الأروماتية تنتج رواسب كربونية أكثر مقارنة بالبارافينات. تلك الاعتبارات معاً تجيز استخدام الأيزو بارافينز (Iso-Paraffins) لجازولين الطائرات. كلما كان خام الزيت خفيفاً (ارتفاع APT) كلما زاد المحتوى من المكونات الخفيفة مثل الجازولين والكيروسين.

يستخدم جهاز الهيدروميتر (Hydrometer) لتعيين الجاذبية النوعية حتى 0.001. بالنسبة للقيم الأعلا، تستخدم قنينة الجاذبية النوعية (Specific gravity bottle). بالنسبة للكتلة شبه الصلبة مثل القار، تستخدم طريقة غير مباشرة. يتم خلط القار مع حجم مساو من الكيروسين لعمل محلول كثيف. يتم تعيين الجاذبية النوعية للقار بالآتى:

$$P_T = 2P_M - P_K$$

حيث :

P_T = الجاذبية النوعية للقار.

P_M = الجاذبية النوعية لخليط القار والكيروسين.

P_K= الجاذبية النوعية للكيروسين

جاذبية معهد البترول الأمريكى (API) والجاذبية بمقياس البومية (Baumee) تعطى مثل (للسوائل الأخف من الماء).

$$Be = \frac{140}{P} - 130$$

$$API = \frac{141.5}{P} - 131.5$$

الجاذبية النوعية يمكن استخدامها لتعيين القيمة الحرارية الكلية (Gross calorific valuo) للمنتجات البترولية باستخدام المعادلة التالية لمعهد المناجم الأمريكى.

$$G.C.V. = 12400 - 2100P^2$$

حيث :

P = الجاذبية النوعية للزيت عند 15.5°م.

مثال الجاذبية النوعية لزيت البترول الخام ومنتجاته هو كالآتى:

الخام = 0.78 - 0.96

الجازولين = 0.7 - 0.76

الديزل = 0.82 - 0.86

زيت التزليق = < 0.9

الخام المخطوف (المزال منه المواد المتطايرة) = 0.92 - 0.96

الجاذبية النوعية العالية تعنى زيادة نسبة الكربون إلى الهيدروجين – لذلك فإن الزيوت الثقيله لها أدنى قيمة حرارية كلية على أساس الوزن ولكن أعلا قيمة حرارية كلية على أساس الحجم.

المواد الأروماتية لها أعلا جاذبية نوعية مقارنة بالبارافينات. لذلك، فإن معرفة الجاذبية النوعية تمكن من استنتاج نوعية المنتج.

الزيادة فى الجاذبية النوعية تعنى قلة المحتوى من البارافينات. الزيادة فى الجاذبية النوعية تزيد من كمية الحرارة لوحدة الحجم.

الوزن الجزيئى: (Molecular weight)

الوزن الجزيئى يتم تعيينه بواسطة:

الوزن الجزيئى : $\frac{P x 44.29}{P - 1.03}$

حيث :

P = الجاذبية النوعية عند 15.5°م = > 0.92

وكذلك يمكن تعيينه بمعادلة (Eigenson) وهى

الوزن الجزيئى $M = a + bT + CT^2$

حيث T = متوسط نقطة الغليان الجزئية.

C, b, a, = ثابت يتوقف على معالم الخصائص K الذى يساوى

حيث $K = \frac{T^{\frac{1}{3}}}{S}$

الجاذبية النوعية = S

، T = متوسط نقطة الغليان الجزيئية (°R).

الأوزان الجزيئية للخام وبعض من منتجاته هى كالأتى:

الخام = 230 – 250   الجازولين = 100 – 130

البيتومين = 400 – 600   الديزل = 200 – 280

ضغط البخار : (Vapour pressure)

مع انخفاض الضغط الجوى عند الارتفاعات العالية فإن الأبخرة تنطلق من الوقود السائل مسببة إعاقة بخارية لمجرى السائل (vapour locking) وصعوبة فى تحضير محركات الإشعال بالشرر (Spark ignition).

إذا كان ضغط البخار للوقود منخفض جداً، فإنه يصبح من الصعوبة بدأ تحضير المحرك وتخفيف زيت التزليق.

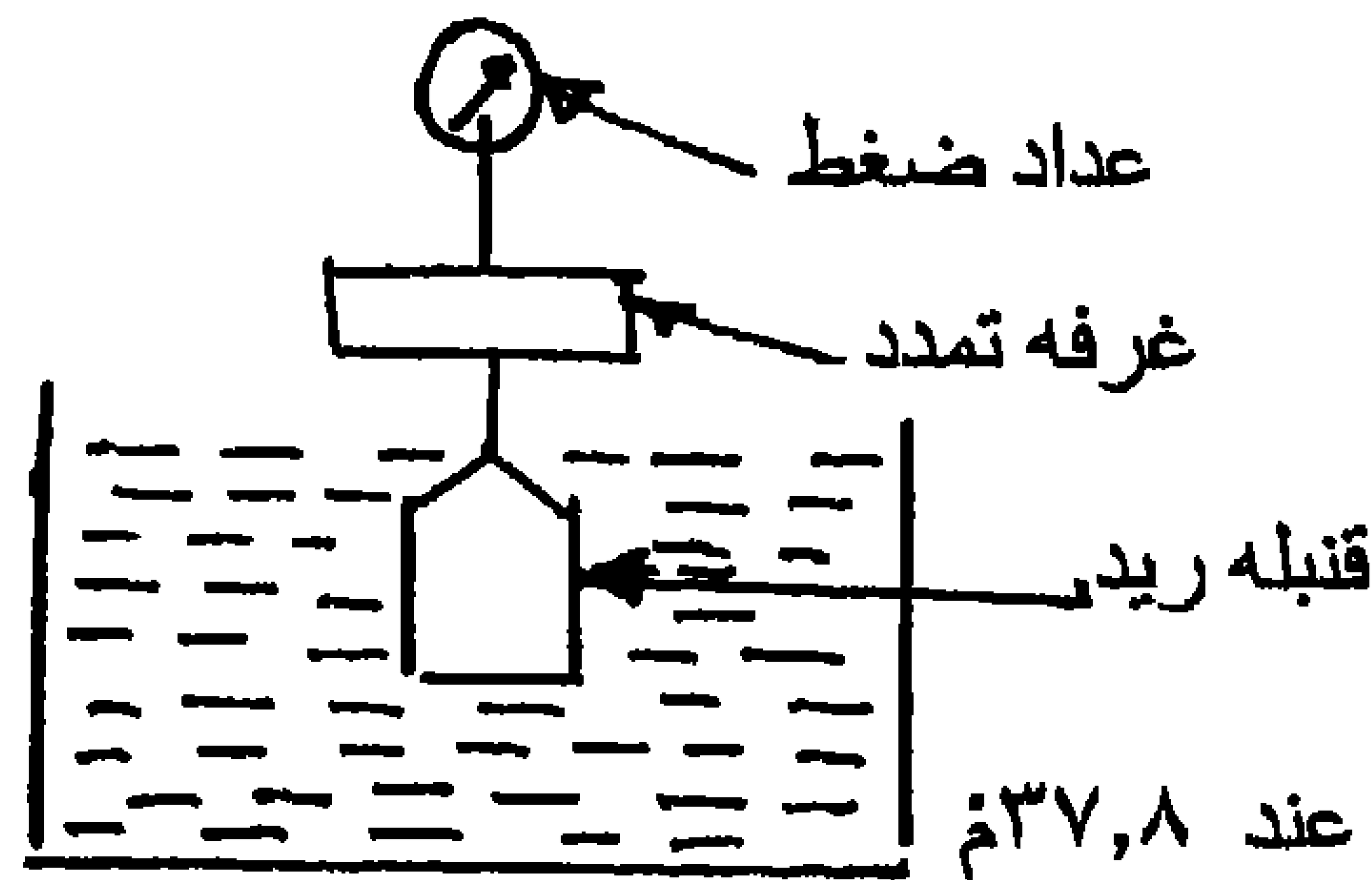
إذا كان ضغط البخار مرتفعاً، فإنه تحدث أبخرة فى خزان الوقود وفى خطوط المواسير مسببه صعوبة فى الضخ والقياس.

إذا كان ضغط البخار مرتفعاً فإن ذلك يعنى أن نقطة الوميض (أى درجة اشتعال البخار المنطلق Flash point) تكون منخفضة بما ينتج عنه خطورة الحريق والانفجار. بجانب فإن فقد التنفيس يكون مرتفعاً.

المزلقات ذات ضغط بخار مرتفع يتم فقدها سريعاً وخاصة فى حالة الطبقة الرقيقة للمزلق.

تعيين ضغط البخار للوقود السائل :

يتم ذلك بطريقة (Reid vapour pressure) بالرطل/ البوصة المربعة أو بـــالمليمتر زئبق عند 37.8°م. يتكون الجهاز من قنبلة Reid (Reid bomb) أى أسطوانة معدنيـــة مكونة من غرفة تمدد علوية وغرفة سائل سفلية ومزودة بعداد قياس الضغط أو بقياس الضغط بالزئبق. شكل 69.



شكل رقم (69) قنبله ريد

الزيت السائل يتم تبريده وامتلاء الغرفة السفلى. درجة حرارة الهواء فى الغرفـــة العليا يتم تسجيلها والغرفتان متصلتان معاً بطريقة أحكام للغاز. يتم غمر القنبلة عمودياً فى حمام ماء عند (37.8°م) 100 درجة فهرنهيت وتكرار رجها لحين الحصول على ثبات قراءة الضغط. يتم تصحيح ذلك للضغط الأولى ودرجة الحرارة للهواء للحصول على ضغط البخار (Reid).

اللزوجة : (Viscosity)

اللزوجة خاصية هامة للآتى :

- اللزوجة العالية للوقود تجعل عملية ترزيزه غير جيدة بما يسبب فقد فى الوقود.
- الزيت عالى اللزوجة يلزم تسخينه المسبق لخفض اللزوجة لخفض الهبـــوط فـــى الضغط عند الضخ إلى مختلف وحدات التكرير من حقل الزيت.
- زيت التزليق عالى اللزوجة يقلل من سيولته بالإضافة إلى إحداثه احتكاك غيـــر مطلوب.
- فى حالة المزلقات، فهى تحدد حمل الاحتكاك، توليد الحرارة، ومعدل الانـــسياب تحت ظروف معينة من الأحمال، السرعة والتصميم.

• وهى تؤثر على كمية الوقود التى يمكن سحبها خلال الفتيل إلى اللهب بواسطة الانجذاب بالخاصية الشعرية (Capillary Attraction).

اللزوجة يتم تعيينها بواسطة ثلاث طرق لأجهزة قياس اللزوجة التجارية.

جهاز (Redwood viscometer) المستخدم فى دول الكومنويلث، جهاز (Sayboit viscometer_ المستخدم فى الولايات المتحدة، جهاز (Engler viscometer) المستخدم فى أوربا.

فى حالة أجهزة قياس اللزوجة (Viscometers). يتم السماح بحجم محدد من السائل عند درجة حرارة ثابتة للتدفق خلال أنبوبة شعرية قياسية مع التسجيل زمن التدفق. النتيجة هى أحياناً يعبر عنها بالزمن اللازم للزيت للتدفق خلال جهاز معين مثل: لزوجة = 100 ثانية (Redwood) عند 20°م. اللزوجة الحركية (Kinematic viscosity) المقاسة بهذه الطريقة يعبرعنها إما بواسطة (Stokes) وهى وحدة اللزوجة الحركية أو بالسنتى ستوك (centistokes).

تعين اللزوجة الحركية للوقود السائل بالآتى:

$$\eta = AT - \frac{B}{T}$$

حيث :

T = زمن تدفق كمية محددة من الزيت (عند درجة حرارة معينة) خلال جهاز قياس اللزوجة.

B, A = هما ثابت جهاز قياس اللزوجة ويعتمد على أبعاد الخاصية الشعرية للجهاز التى يتدفق الزيت خلالها.

جهاز قياس اللزوجة (Red wood) رقم (1)، T هو زمن التدفق لمقدار 50 سم^3 من الزيت وقيم الثابت B, A لمختلف قيم T موضحة فى الجدول التالى(21/1).

قيمة T	قيمة B	قيمة A
43- 100 ثانية	1.78	0.0026
> 100 ثانية	0.5	0.00247

مثال:

تم تسجيل الملاحظات الآتية مع عينة زيت باستخدام جهاز قياس اللزوجة ريدوود (Red wood) رقم (I).

حجم عينة الزيت التى جمعت = 50 سم^3

درجة حرارة الزيت = 20°م

زمن تدفق 50 سم^3 زيت = 600 ثانية

أحسب اللزوجة الحركية للزيت

الحل :

من الجدول السابق، قيم ثابت جهاز قياس اللزوجة المقابلة لزمن التدفق 600 ثانية (أى أكثر من 100 ثانية) هى:

0.00247 = A ، 0.5 = B

لذلك، فإن اللزوجة الحركية للزيت η = $\frac{T}{B} - AT$

= 600÷0.5 − 600 × 0.00247 سنتى ستوك

أو η = 1.842 − 0.0008 =1.8412 سنتى ستوك

جهاز قياس اللزوجة ريدوود(1) يستخدم للزيوت ذات اللزوجة المنخفضة بينما الجهاز رقم (2) يستخدم فى قياس لزوجة الزيت العالية (حيث مساحة تدفقه للزيت أكبر). قيمة الثوابت B, A تختلف لكل من الجهازين نظراً لأن قطر التدفق لهما مختلف. تلك القيم تكون متاحة مع أجهزة قياس اللزوجة. عدد الثوانى اللأزم لتدفق كمية معينة من الزيت (عادة 50 سم^3 عند درجة حرارة ثابتة) هو مقياس اللزوجة. الزيوت عالية اللزوجة تستغرق زمن أطول للتدفق.

الطرق المستخدمة عادة تقيس اللزوجة فى وحدات تحكمية (Arbitrary units). الزمن اللازم لحجم قياس من الزيت للتدفق خلال فتحة يتم قياسه وتعين اللزوجة طبقاً لعدد الثوانى عند درجة حرارة معينة طبقاً للقياس بالجهاز المعين. فى النظام الإنجليزى، الجهاز القياسى لقياس اللزوجة هو جهاز ريدوود الموضح فى الشكل رقم (70).

قنين الترمومتر
محبس كوره
سلك ضبط الماسوره
فنجان زيت
حمام نحاس
قلاب
ماسورة تسخين
فتحه العداد
قنينه

شكل رقم (70) قياس اللزوجه – جهاز ريدوود

وهو يتكون من فنجان معدنى مع فتحة فى القاع. الفتحة يمكن غلقها بواسطة كرة معدنية أو قضيب. الفنجان المعدنى يمكن تسخينه وتقليب الزيت لضمان تجانس حالات درجة الحرارة. عند إزاحة الكره، فإنه يتدفق تدفق رقيق مـــن الزيـــت نحـــو القنينـــه الزجاجية المدرجة ويتم تسجيل الوقت اللازم لملء القنينة والذى يمثل لزوجة الزيـــت. يستخدم نوعين من جهاز قياس اللزوجة ريدوود. وهما:

رقم (1) يستخدم للزيوت قليلة اللزوجة ورقم (2) للزيوت عالية اللزوجة.

الوقت اللازم لتدفق حجم قياسى من الزيت من جهاز قياس اللزوجة ريدوود رقـــم (2) هو 10/1 من ذلك اللازم لحجم مساوى من نفس الزيت وعند نفس درجة الحرارة للتدفق من الجهاز ريدوود (2). اللزوجة المقاسة بواسطة جهاز ريدوود يتم تـــسجيلها فى شكل "n ثوان ريدوود رقم (1) أو رقم (2) عند درجة حرارة معينة.

اللزوجة الحركية (المقدار بـــ (Centistokes / stokes) هى ذات علاقة باللزوجـــة الديناميكية المطلقة (المقدار بـــ (Centipoise /poise) كالأتى:

$$\eta = \frac{\mu}{p}$$

حيث :

P = كثافة الزيت بالجرام/سم^3

μ = اللزوجة المطلقة للزيت، بواز (Poise) = جرام/سم.ثانية

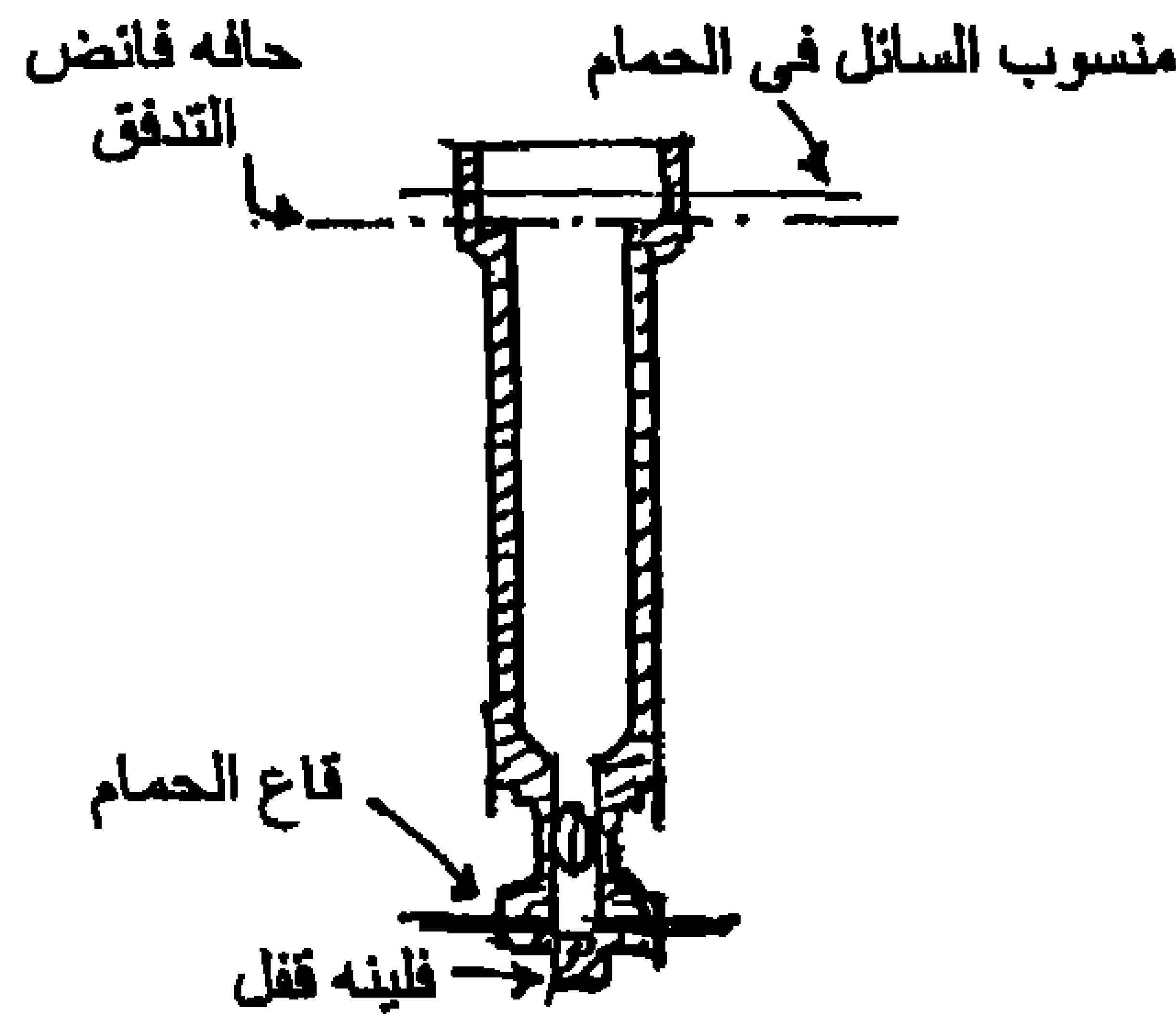
η = اللزوجة الحركية للزيت، Stoke

واحد بواز = 100 سنتى بواز

واحد ستوك = 100 سنتى ستوك.

مقياس سيبولت العالمى، سيبولت فورول (Furol) هما جهازان يستخدمان للزيوت ذات اللزوجة المختلفة.

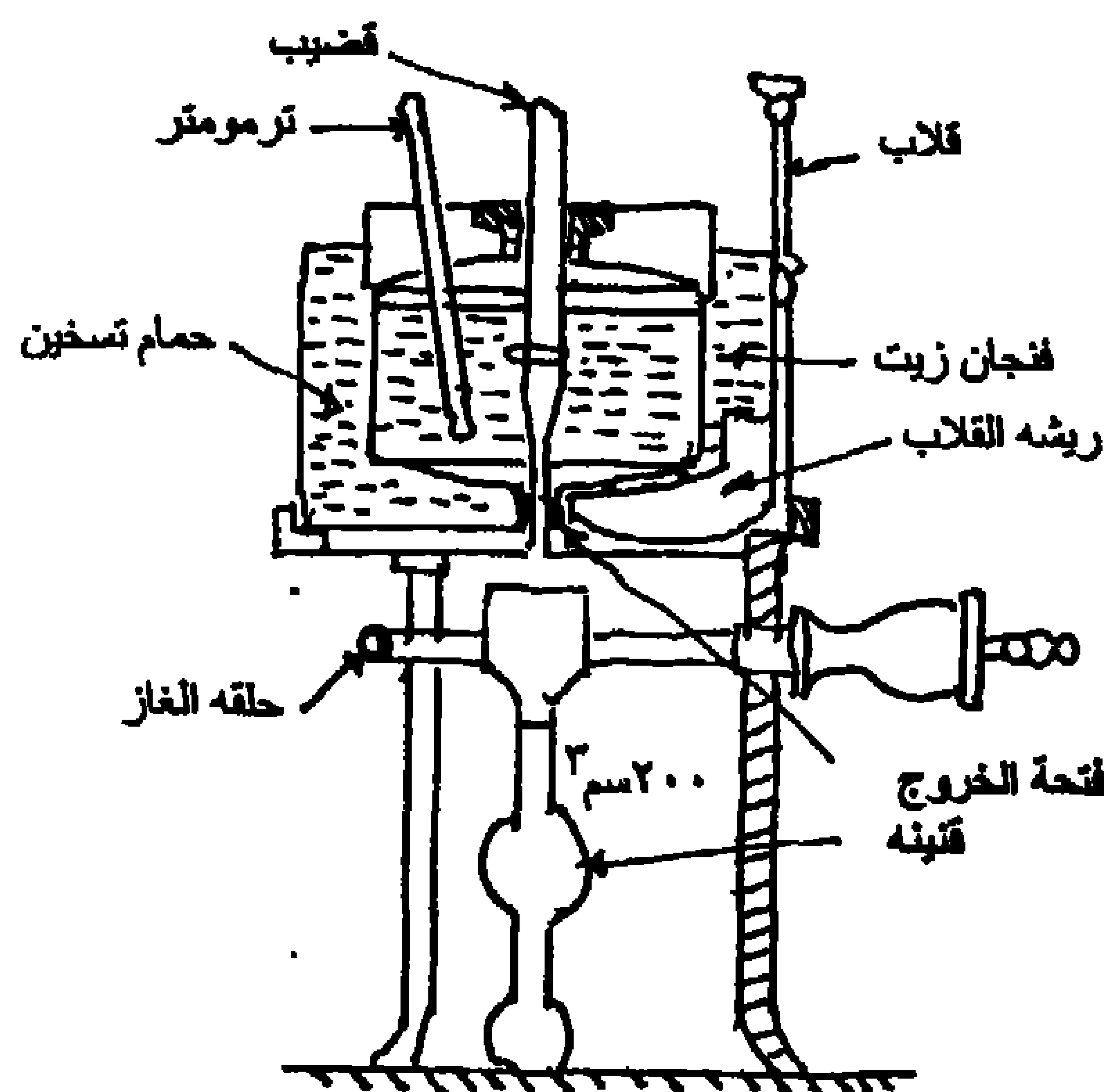
فى النظام الأمريكى، مقياس سيبولت للزوجة الشكل رقم (71) وهـــو المـــستخدم. وهو يشبه جهاز ريدوود (1)، (2).



شكل رقم (71) مقياس اللزوجه بطريقة (Saybolt)

كذلك سيبولت يستخدم اثنين من المعايير أى سبولت العالى (يؤخذ الوقت بـــالثوان لعدد 60 سم^3 من العينة التى تتدفق خلال ثقب دولى معاير طبقاً لظـــروف موصـــفه)، سبولت فيورول (الوقت يؤخذ بالثوان لعدد 60 سم^3 من العينة خلال فتحـــة فيـــورول المغايرة طبقاً لظروف محددة). لزوجة فيورول (Furol) هى تقريبـــاً 1÷10 اللزوجـــة العالية ويوصى بها لتلك السوائل التى لها لزوجة تزيد عـــن 1000 ثانيـــة (ســـيبولت العالمى)، مثل زيوت الوقود وبعض المواد المتبقية. الكلمـــة (Furol) هـــى اختـــصار لكلمات (Fuel and Road oils).

بالنسبة لجهاز قياس اللزوجة إنجلر، فإن اللزوجة تقدر بنسبة زمن التدفق لأحجـــام متساوية للزيت والماء وتسمى درجة إنجلر (°E). بالنسبة لجهاز قياس اللزوجة إنجلـــر (Engler viscometer): الموضح فى الشكل رقم (72).



شكل رقم (72) جهاز قياس اللزوجه – إنجلر(Engler)

فى هذا الجهاز يتم تسخين حمام الماء بواسطة حلقة الغاز مع المحافظة على تجانس درجة الحرارة باستخدام قلاب (Stirrer). اسطوانة الزيت تكون مزودة بثلاث نقط للتدريج، التى تبين كمية الزيت اللازم صبها فيها وكذلك المساعدة فى تسوية مستوى الجهاز. غطاء أسطوانة الزيت الغير مثبت يحمل ترمومتر الذى يمكن تدويره لتقليب الزيت. الباثق (Jet) المركب عند قاع أسطوانة الزيت، يكون مستدقاً إلى حد ما. إبرة المحبس التى ترتكز على الباثق، يتم رفعها لبدء الاختبار وزمن التدفق لعدد 200 سم^3 من الزيت يتم تسجيله. زمن تدفق الخارجى لحجم 200 سم^3 من الماء عند 20°م يؤخذ 52 ثانية. اللزوجة بدرجة إنجلر (E°) تتحدد بزمن تدفق 200 سم^3 زيت خلال 52 ثانية (الذى هو الوقت للتدفق الخارجى للحجم المقابل من الماء 200 سم^3).

بيان أحد المعايير تتحول إلى الآخر بالمعادلة التالية:

واحد سنتى ستوك =
- 4.08 ثانية ريدوود (1)
- 0.408 ثانية ريدوود (2)
- 0.131 درجة إنجلر
- 4.57 ثانية سيبولت عالى
- 0.457 ثانية سيبولت فيورول

جدول (21/2) اللزوجة الحركة (η) معادلات التحويل

مقياس اللزوجة	مجال التدفق T بالثواني	اللزوجة الحركية ستوكس
سيبولت الدولى	T = 32 – 100 T = < 100	T/1.95 – 0.00226 T T/1.35 – 0.0022 T
سيبولت فيورول	T = 25 إلى 40 T = > 40	T/1.84 – 0.0224 T T/ 0.6 – 0.0216 T
ريدوود رقم (01	T = 43 – 100 T = 100	T/1.79 – 0.0260 T T/ 0.5 – 0.0247 T
ريدوود (2)	–	T/20 – 0.027 T
إنجلر	–	T/3.74 – 0.0147 T

لزوجة زيوت الوقود لها تأثير على سهولة التداول والنقل، طبيعة التخزين، لزوجة الزيت تؤثر على كفاءة ترزيزه واحتراقه. يتم التسخين المسبق لزيوت الوقود لخفض لزوجتها (أعلا من 120°م غالباً تكون اللزوجة ثابتة) للحصول على أفضل ترزيز (أفضل نقاط للزيت لأفضل احتراق). أقصى لزوجة لسهولة الترزيز فى الموقدالتقليدى هى 25 سنتى يوز (100 ثانية ريدوود). لسهولة واقتصاديات النضح أقصى لزوجة يجب أن تكون 1200 سنتى بويز (486 ثانية ريدوود (2)). عند درجة حرارة تسخين مسبق للزيت مرتفعة، فإن انخفاض اللزوجة يساعد على سهولة التدفق وتحسن الترزيز فى الموقد ولكن انخفاض الكثافة ينتج عنها تداول وزن أقل للزيت نحو الموقد. لذلك، فإنه ما بعد أفضل درجة حرارة تسخين مسبق للزيت، فإن طاقة الموقد تنخفض.

فى حالة وقود الديزل، فإن اللزوجة المنخفضة جداً تسبب زيادة التسرب عند مكابس الحقن بينما اللزوجة العالية جداً تنتج نقاط وقود كبيرة نسبياً والتى تكون ترسيبات فى المحرك بسبب عدم الاحتراق الكامل. لزوجة إضافات الزيت يتم تحديدها بالتجارب.

عند الضغوط المرتفعة، تزداد لزوجة الزيت بسرعة. عند 70 ضغط جوى تزداد اللزوجة بنسبة 15%. معظم الزيوت تبدأ فى التحول إلى الحالة الصلبة عند ضغط 3500 كيلو جرام/سم^2.

مؤشر اللزوجة: (Viscosity Index)

تنخفض لزوجة السائل مع زيادة درجة الحرارة. تغير اللزوجة مع تغير درجة الحرارة يعبر عنه بمؤشر اللزوجة. وهو رقم يبين معدل تغير اللزوجة للزيت من 100 درجة فهرنهيت إلى 210 درجة فهرنهيت. انخفاض مؤشر اللزوجة يعنى التغير الكبير

فى اللزوجة مع التغير فى درجة الحرارة. مؤشر اللزوجة المرتفع يبين التغير القليل نسبياً فى اللزوجة مع درجة الحرارة.

الزيوت البارافينية لها مؤشر لزوجة عالى جداً = 100 بينما الزيوت النفثينية (Naphthenic oils) لها مؤشر لزوجة منخفض جداً = صفر. مؤشر اللزوجة للزيت يتعين بقياس لزوجته عند اثنين من درجات الحرارة ومقارنة النتائج مع تلك لزيت قياسى له مؤشر لزوجة = 100 ومع زيت قياسى له مؤشر لزوجة = صفر.

$$100x\frac{U-L}{H-L} = \text{مؤشر اللزوجة}$$

حيث :

U = لزوجة عينة الزيت عند 100 درجة فهرنهيت.

L = لزوجة الزيت القياسى ذو مؤشر لزوجة = صفر عند 210 فهرنهيت

H = لزوجة الزيت القياسى ذو مؤشر لزوجة = 100 عند 210 درجة فهرنهيت.

قيم H,L يتم الحصول عليها من الجدول بعد تعيين لزوجة العينة عند 100 ° فهرنهيت.

مؤشر اللزوجة يقيس مدى خاصية (paraffinity) للزيت. زيوت التزليق يجب أن يكون لها مؤشر لزوجة مرتفع. لتحسين مؤشر اللزوجة يستخدم (Polybutanes). الزيوت ذات مؤشر اللزوجة المرتفع تستخدم حيث يوجد تغير واسع فى درجة الحرارة.

ثابت اللزوجة الجاذبية (Viscosity gravity constant VGC)

يتم تعيينه بالمعادلة:

$$\text{ثابت اللزوجة الجاذبية VGC} = \frac{\text{G10} - 1.0752 \text{ لو } (38-7)}{10 - \text{لو } (38-7)}$$

حيث :

G = الجاذبية النوعية عند 15.5 °م

V = لزوجة سيبولت عند 37.8 °م.

هذه العلاقة المتبادلة للجاذبية النوعية واللزوجة تعطى مقياس الخاصية البارافينية (Paraffinity) فى زيت التزليق ذلك لأن البارافينات (Paraffins) أقل فى الكثافة مقارنة بالهيدروكربونات النفثينية (Naphthenic). ثابت اللزوجة الجاذبية مرتبط بخواص طبيعية أخرى للزيت كذلك.

نقطة الوميض: (Flash point)

نقطة الوميض هى أدنى درجة حرارة التى عندها يتصاعد من الزيت الأبخرة الكافية لتكوين خليط مع الهواء قابل للاشتعال حيث يشتعل فى الحال عند اقتراب لهب منه.

نقطة الوميض تعطى فكرة عن:

- طبيعة برنامج نقطة الغليان للنظام.
- كمية الجزء الموجود فى الوقود السائل ذو درجة حرارة غليان منخفضة.
- مخاطر الانفجار.
- قابلية الوقود السائل للتطاير.

نقطة الوميض لمختلف أنواع الوقود السائل كما يلى:

الزيت الخام = -10 إلى صفر °م

الجازولين = -40 إلى 30°م

الكيروسين = 28 - 55°م

الديزل = > 55°م

زيت التزليق = 130 - 300°م

زيت الوقود = > 66°م

نقطة الوميض أقل من 23°م تكون خطيرة وشديدة الاشتعال.

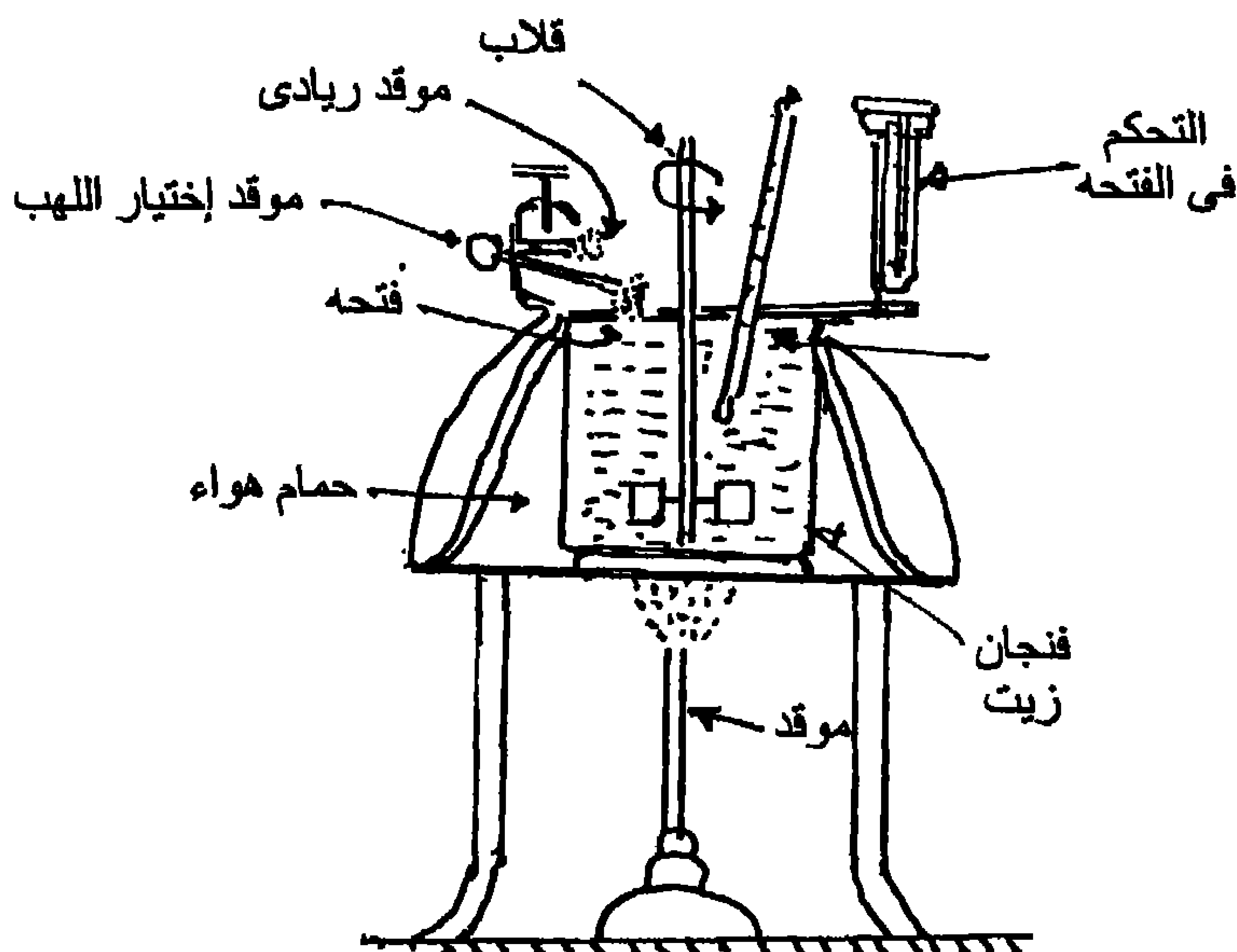
القيمة الآمنة هى من 60 إلى 66°م.

جهاز (Pensky - Martin) وجهاز (Cleveland)

يستخدم جهاز Penskey لنقطة الوميض أعلا من 50°م. يستخدم جهاز الفنجان مغلق (Abel Closed cup) للزيوت زائدة التطاير حيث نقطة وميضها أقل من 50°م. ويتم تعيينها بواسطة جهاز الفنجان المفتوح (Cleveland) كذلك. فى جهاز (Cleveland) يتم ملء فنجال مفتوح من النحاس الأصفر بالزيت وتسخينه عندمعدل معين ثابت. يتم تكرار استخدام اللهب المكشوف نحو بخار الزيت عند فاصل محدد من درجة الحرارة. عند إمساك البخار باللهب فى الحال، يتم تسجيل درجة حرارة الزيت كنقطة وميض.

فى جهاز (Penskey) بالفنجان المغلق يتم ملء الفنجان بالزيت المجفف حيث الفنجان بالغطاء والتسخين بواسطة موقد. يتم تعريض الزيت إلى اللهب عند كل ارتفاع فى درجة الحرارة مقداره 2 درجة فهرنهيت للزيت. درجة الحرارة التى عندها أول

ظهور للهب الواضح داخل الفنجان باستخدام لهب الاختبار خلال الفتحـــة المـــستخدمة لهذا الغرض هى نقطة الوميض. جهاز (Penskey) موضـح فى الشكل رقم (73)



شكل رقم (73) جهاز قياس نقطة الوميض

- فنجان زيت بقطر 5 سم وعمق 5.5 الذى يتم ملؤه بالزيت حتى مستوى العلامـــة الداخلية. توجد أربع فتحات ذات أقطار قياسية فى غطاء الفنجان. خلال واحدة من هذه يمر ترمومتر والفتحة الثانية تستخدم لإدخال لهب الاختبار. خلال الفتحة الثالثة يمر القلاب حاملاً ريشتين تقليب من النحاس الأصفر. الفتحة الرابعة لدخول الهواء.
- الغطاء المتحرك هو آلية رافعة، متصل عند أعلا الفنجان. بتحريك الغطاء المتحرك (Shutter)، فإن فتحة الغطاء يتم فتحها واللهب (الذى يحمل بواسطة تجهيزه تعرض اللهب) يتم إيلاجه فى هذه الفتحة حيث يصل اللهب فوق سطح الزيت.
- تجهيز تعرض اللهب عبارة عن لهب صغير متصل بالغطاء المتحرك بواسطة آلية رافعة.
- صمام الهواء. فنجان الزيت يكون محمولاً بواسطة فوق الفلنجـــة (Flange) فـــوق حمام هواء، الذى يتم تسخينه بواسطة موقد غاز.
- موقد الدليل (Pilotburner): عند إدخال لهب الاختبار فى الفتحة، فإنه ينطفئ، ولكن عند عودة لهب الاختبار إلى وضعه الأصلى فإنه يضئ آلياً بواسطة موقد الدليل.

خطوات العمل:

الزيت تحت الاختبار يتم وضعه فى فنجان الزيت حتى العلامة ثم يتم تسخينه بواسطة حمام الهواء باستخدام الموقد. يعمل القلاب بين الاختبارات بمعدل حوالى 1 إلى 2 لفة فى الثانية. يتم التسخين بحيث يتم رفع درجة حرارة الزيت بحوالى 5°م كل دقيقة. عند كل 1°م ارتفاع فى درجة الحرارة، يتم إدخال اللهب لمدة دقيقة بتشغيل الغطاء المتحرك. درجة الحرارة التى عندها يظهر وميض واضح داخل الفنجان يتم تسجيلها كنقطة الوميض. يستمر التسخين بعد ذلك مع استخدام لهب الاختبار كما سبق. عند احتراق الزيت واستمرار احتراقه لمدة لا تقل عن خمس ثوان، فإنه يتم تسجيل درجة الحرارة كنقطة الاشتعال (Fire point) للزيت.

نقطة الاشتعال : (Fire point)

نقطة الاشتعال هى أدنى درجة حرارة التى عندها الأبخرة المنطلقة من الزيت تشتعل وتستمر فى الاحتراق لمدة لا تقل عن خمس ثوان. فى معظم الحالات، النقطة الأولى هى 5- 40°م أعلا من نقطة الوميض ويتم تحديدها فى نفس الجهاز كما فى حالة تعيين نقطة الوميض. وهى تعطى فكرة عن مخاطر الحريق عند التخزين واستخدام الزيت.

عادة يتم تعيين كلاً من درجات الحرارة للوميض والاشتعال، ذلك رغم أن درجة الحرارة الأقل (الوميض) هى نفسها مقياس لمخاطر حريق الزيت.

الظروف الملائمة للتخزين والاستخدام تختلف بالنسبة للمنتجات ذات نقط وميض أقل من 23°م (مثل الجازولين)، ما بين 23°م و 66°م (مثل الكيروسين) وأعلا من 66°م (لكل من السولار والديزل). الزيوت من النوع الأول تعتبر خطيرة، شديدة الاشتعال للنقل والتخزين وتكون خاضعة لقيود حكومية صارمة. زيوت الوقود ذات نقطة وميض أعلا من 66°م تعتبر آمنة.

بجانب حدود التطاير والاشتعال لخليط البخار – الهواء، فإن نقطة الاشتعال تتوقف كذلك على تصميم الجهاز، طريقة الاختبار والضغط البارومترى.

يتم اختبار الكيروسين فى (Abel)، السولار والديزل فى جهاز (Penskey) (من نوع الفنجان المغلق). جهاز (Tag) الأمريكى مشابه لـ (Abel). نقط الوميض لزيوت التزليق، وبعض أنواع زيوت الخام والمثبتات يتم تعيينها عادة بواسطة اختبارات الفنجان المفتوح (Open-cup). حيث يستخدم إما فنجان (Penskey) أو الفنجان المفتوح

لـ (Clevelend). اختبار الفنجان المفتوح معرض للخطأ ويعطى قيم تقريبية فقط. نقطة الوميض للفنجان المفتوح تكون أعلا عن قيمة الفنجان المغلق لنفس العينة.

كلاً من نقطة الوميض ونقطة الاشتعال يعطى مؤشراً عن مجال وطبيعة منحنى نقطة الغليان. نقطة الوميض للمزلقات تساعد فى توضيح الكمية النسبية للمادة ذات درجة الغليان المنخفضة الموجودة فيها. نقطة الوميض أو نقطة الاشتعال يجب عدم تداخلها مع درجة حرارة الحرق الكامل الفجائى.

نقطة التغييم نقطة الصب، ونقطة التجمد:

Cloud point, pour point, freezing point

تلك الصفات لها علاقة بظروف التدفق للخام ومنتجاته عند درجة الحرارة المنخفضة.

نقطة التغييم (Cloud point)

عند تبريد الزيت بمعدل معين، فإن درجة الحرارة التى يصبح عندها مغيماً أو مضبب تسمى نقطة التغييم للزيت. هذا التغييم الضبابى يرجع إلى فصل بلورات الشمع أو زيادة اللزوجة عند درجة الحرارة المنخفضة.

نقطة التغييم تعتبر هامة لزيوت الوقود التى يلزم أن تمر خلال مرشحات لم يتم تسخينها وذات فتحات دقيقة مثل الطائرة النفاثة يمكن أن تتعرض إلى -60^{5}م وإذا كان الشمع الصلب ينفصل من زيت الوقود فإن المكربن (الكربيراتير) يمكن أن يحدث به انسداد.

نقطة الصب : (Pour point)

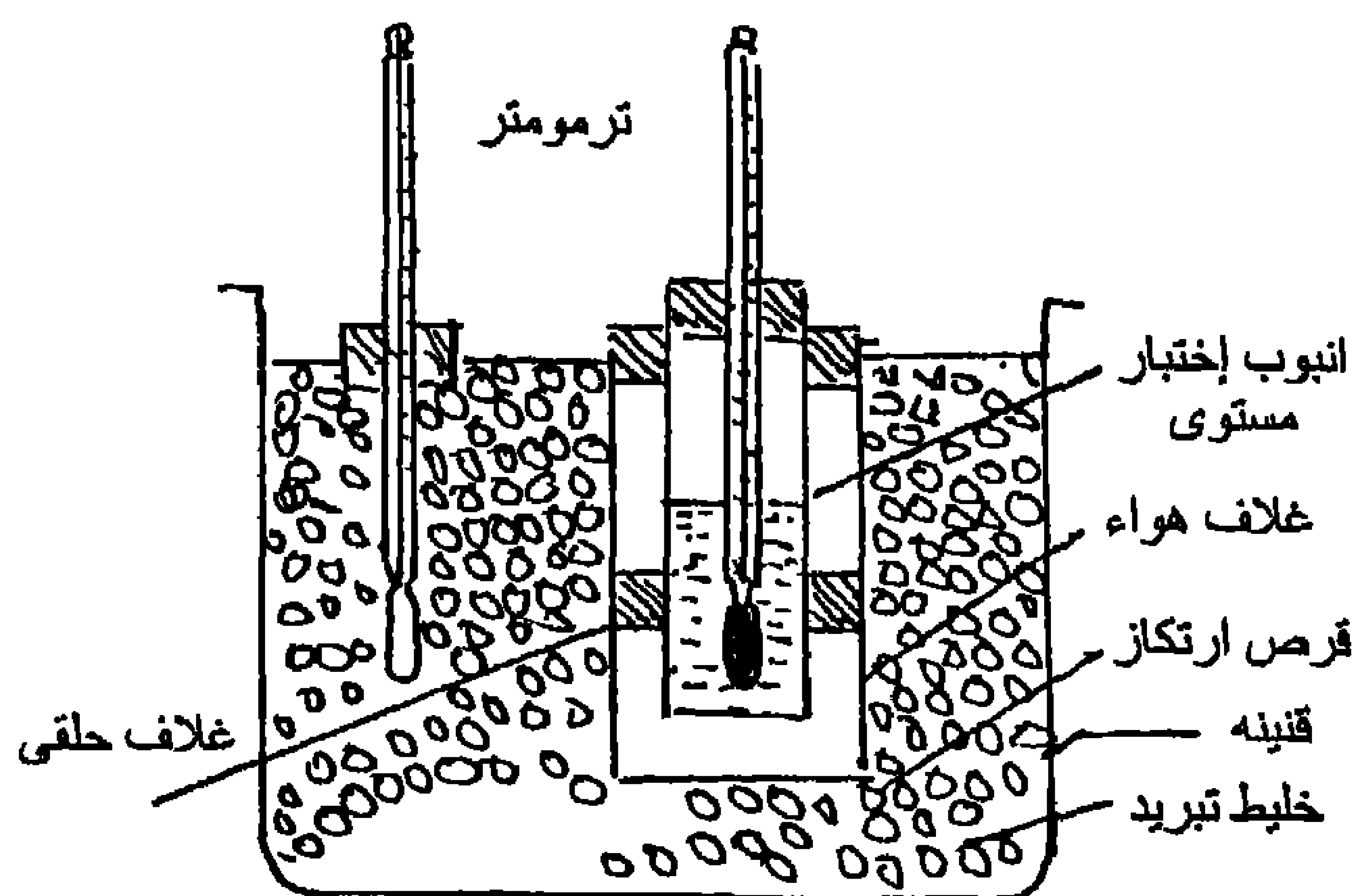
درجة الحرارة التى عندها يبدأ توقف الزيت عن التدفق (الصب) تسمى نقطة الصب. وهى تعين درجة الحرارة التى دونها لا يمكن استخدام الزيت كمزلق (Lubricant). لتعيين نقطة الصب، يتم تبريد الزيت فى قنينة الاختبار، مع كل نزول فى درجات الحرارة مقداره 3 درجة فهرنهيت يميل لملاحظة تدفق الزيت. درجة الحرارة التى عندها لا يتدفق حتى فى حالة الوضع الأفقى لمدة 5 ثوان تؤخذ كنقطة الصب.

مركبات النفثين والأروماتية (Naphthenes, Aromatics) لها أدنى نقطة صب مقارنة بالبارافينات (Paraffins) ولكن هذه المركبات غير مرغوبه فى زيوت الوقود

ووقود الديزل. الأسفلت يعمل على خفض نقطة الصب نظراً لأنه يعيق نمو بللورات الشمع. زيادة الهيدروكربونات الخفيفة يخفض نقطة الصب.

تعيين نقطة الصب:

نقطة الصب يتم تعيينها بمساعدة جهاز تعيين نقطة الصب الموضح فى الشكل رقم (74).



شكل رقم (74) جهاز نقطة الصب

هذا الجهاز يتكون أساساً من أنبوب ذى قاع مستوى (بقطر حوالى 3سم وارتفاع 12سم) مغلف بغلاف هوائى. هذا الغلاف يكون محاطاً بخليط تجميد أى (ثلج + $CaCl_2$) فى وعاء. الأنبوب يكون نصف مملوء بالزيت. يتم إدخال ترمومتر فى الزيت. مع استمرار التبريد ببطء خلال الغلاف، فإن درجة الحرارة تهبط باستمرار. مع كل درجة هبوط لدرجة الحرارة فى الزيت، يتم سحب الأنبوب من غلاف الهواء (Air – Jacket) للحظة (حوالى 2-3 ثانية) واختبارها. يتم عندئذ إعادة وضعها فى الحال. درجة الحرارة التى عندها تم ملاحظة تغييم يتم تسجيلها كنقطة التغييم. بعد ذلك، يستمر التبريد ويسحب أنبوب الاختبار بعد كل هبوط 3 درجة فهرنهيت فى درجة الحرارة والميل لملاحظة تدفق أو صب الزيت. درجة الحرارة التى عندها الزيت لا يتدفق فى أنبوب الاختبار، حتى فى حالة الوضع الأفقى لمدة خمسة ثوان، يتم تسجيلها كنقطة صب.

نقطة التغييم ونقطة الصب تبين ملاءمة المزلقات فى الظروف الباردة. المزلقات المستخدمة فى المحرك الذى يعمل عند درجة حرارة منخفضة يجب أن يكون له نقطة

صب منخفضة، بخلاف ذلك فإن تجميد المزلق سوف يسبب خللاً فى المحرك. وجود المواد الشمعية فى زيت التزليق يرفع نقطة الصب.

الفرق بين نقطة الصب ونقطة التغييم هو من 4- 6° فهرنهيت عادة.

نقطة التجمد: (Freezing point)

نقطة التجمد هى درجة الحرارة التى عندها يتجمذ زيت الوقود كلية ولا يمكنه أن يتدفق كلية. هذا هام فى حالة جازولين الطائرات ذلك لأنه عند الارتفاعات العالية حيث تكون درجات الحرارة المنخفضة، فإن إمداد الوقود من خزان الوقود نحو المحرك يمكن أن يتوقف بسبب انسداد خط المواسير إذا كانت نقطة التجمد لزيت الوقود ليست منخفضة بما فيه الكفاية.

البارافينات لديها أعلا نقطة تجمد مقارنة بالنفثينات والأروماتيك. جازولين الطائرات يجب أن يكون له نقطة تجمد أقل من 60°م لتجنب المشاكل الناتجة عن تكون البللورات فى خطوط التغذية والمرشحات.

نقطة الإدخان ومقدار التفحم: Smoke point and char value

هذه الخواص فى الكيروسين تحدد مدى ملاءمة الكيروسين كوقود وكذلك كوقود للإضاءة.

نقطة الإدخان:

نقطة الإدخان هى أقصى ارتفاع للهب بالمليمتر بدون تكوين دخان عند حرق الكيروسين فى مصباح قياسى تحت ظروف غلق محكمة. تدخين الكيروسين يرجع أساساً إلى وجود الهيدروكربونات الاروماتية.

البارافينات تكون مرغوبة فى الكيروسين نظراً لأن لها أعلا نقطة إدخان بينما الأروماتيك غير مرغوب ذلك لأن لها أدنى نقطة إدخان. نقطة الإدخان القياسية للكروسين هى 20-30 مليمتر. لذلك فإن المواد الأروماتية يتم إزالتها من الكيروسين لتحسين نقطة الدخان.

مقدار التفحم : (Char value)

مقدار التفحم هو كمية ترسيبات الزيت المتفحم على الفتيل الناتج من حرق الكيروسين فى فتيل قياسى ومصباح بمعدل قياسى لمدة 24 ساعة. وزن التفحم يقدر من ذلك الموجود فى الجزء العلوى للفتيل بعد الغسيل بالكحول البترولى الخفيف والتجفيف عند 100- 110°م.

مقدار التفحم يجب أن يكون أقل من 20 مليجرام/كيلو جرام للكيروسين وذلك للكيروسين ذو النوعية الجيدة.

المتخلف الكربونى: (Carbon residue)

متخلف الكربون هو نسبة الكربون المتخلف المتروك بعد تقطير الخام أو منتجاته فى معزل عن الهواء.

هذا التقدير هام لزيت الوقود، شحنة التغذية لتكسير المزلقات..الخ راسب الكربون يفسد السطح، حيث تكون النتيجة البلى (Wear) وانسداد الأسطوانة والتأثير على تجديد العامل الوسيط المستخدم فى التكسير.

يتم تعيين المتخلف الكربونى بواسطة جهاز (Conradson) وجهاز Ramsbottom.

فى حالة طريقة (Conradson):

يتم أخذ كمية من الزيت معلومة الوزن فى بوتقة والموضوعة فى بوتقة من الحديد ذات غطاء له فتحة صغيرة. وتلك يتم وضعها فى بوتقة ثالثة وتغطيتها بواسطة غطاء وتسخينها بشدة بمعدل معلوم ثم تبريد المتخلف ووزنه:

النتيجة (Conradson carbon) يتم تقديره كنسبة مئوية للمتخلف على الوزن الأصلى الذى تم أخذه.

فى حالة طريقة : (Ramsbottom)

يتم تسخين وزن معلوم من الزيت فى بصيلة زجاجية نصف كروية ذات بعد قياسى لمدة 20 دقيقة عند 550°م. الكربون المتخلف يتم وزنه وتسجيله كنسبة المتخلف الكربونى (كربون رامس بوتوم).

متخلف الكربون فى طريقة (Conradson) فى وقود الديزل عالى السرعة يجب أن يقل عن 0.1% (عند تقطير متبقى 10%). المواقد التى تعمل بالترزيز تكون غير حساسة لتخلف كربون الوقود ولكن زيت الغاز (Gas oil) المستخدم فى تبخير المواقد (Vaporising burners) يجب أن يكون المتخلف الكربونى أقل من 0.05%.

طريقة (Conradson) تستخدم عادة كزيت الوقود وطريقة (Ramsbottom) لزيت التزليق.

العلاقة بين كربون (Conradson) وكربون (Ramsbottom) طبقاً لعلاقة ASTM هى:

$$3.8C = R^2 + 4.25R - 0.35$$

حيث :

C = المتخلف الكربونى لطريقة اختبار (Conradson)

R = المتخلف الكربونى لطريقة اختبار (Ramsbottom)

نقطة الأنيلين: (Aniline point)

نقطة الأنيلين هى أدنى درجة حرارة التى عندها يكون الزيت تام الإذابة مع حجم مساوى من الأنيلين. هذا مقياس لمحتوى الزيت من المواد الاروماتية، لـذلك يكـون خاصية مميزة لوقود الديزل.

نظراً لأن المواد الأروماتية تذيب الأنيلين (وهو نفسه مادة أروماتية) بسرعة أكبر مقارنة بالبارافينات (Paraffins and Iso-Paraffins)، فإن نقطة الأنيلين المرتفعة، تعنى قلة الاروماتيك وزيادة البارافين مع عدد أوكتينى مرتفع جداً بما يجعل الزيت مناسـباً للاستخدام فى محرك الديزل.

نقطة الأنيلين للزيت تعطـى مؤشـراً لإمكـان العـزل المطـاطى (Rubber sealing)، والتعبئة..الخ عند الالتصاق مع الزيت. المواد الأروماتية لها استعداد عالى لإذابـة المطـاط الطبيعى وأنواع معينة من المطاط الصناعى. لذلك فإنه فى مثل هذه الحالات، يكون المحتوى من المواد الاروماتية المنخفض فى المزلق (أى ذو نقطة أنيلين مرتفعة) مطلوب.

نقطة الأنيلين للسيتين (Cetane) عند 95°م ولـ (Hexyl Benzene) هى – 12°م.

لذلك، نقطة الأنيلين المرتفعة، تعنى وقود ديزل أفضل ومزلق أفضل.

معامل الديزل (Diesel Index)

الطريقة التبادلية لتقدير نوعية زيت الديزل هى باستخدام معامل الديزل بواسطة

$$\text{معامل الديزل} = \frac{\text{نقطة الأنيلين درجة فهرنهيت} \times \text{جاذبية API}}{100}$$

معامل الديزل له علاقة بعدد سيتين (Cetane No.) حيث :

معامل الديزل = عدد سيتين + 3

استخدام معامل الديزل لا يلزم استخدام اختبار المحرك (Test Engine) لتعيين عدد السيتين وبالتالى نوعية الديزل.

العدد الأوكتينى: (Octane Number)

العدد الأوكتينى هو عدد ما بين صفر إلى 100 وهو مقياس لمنع الخـبط لوقـود الجازولين (بنزين السيارات). هذه الخاصية للجازولين تستخدم فى محركات الـشرر (Spark) وتقدر خصائص الخبط.

عند استخدام محرك الجازولين للعمل بأحمال مرتفعة وسرعة بطيئة، فإنه يمكن حدوث صوت خشخشة (Rattling) من غرفة الاحتراق الناتج عن الاحتراق الغير منتظم والغير محكم. هذا الصوت يسمى الخبط. الخبط يعتبر ضاراً للمحرك حيث تتعرض أجزاؤه للاهتزاز بما يقلل من عمر المحرك.الخبط يتوقف على نوع الوقود كذلك.

لقد وجد أن (n-heptane) يسبب الخبط بطريقة سيئة لذلك فإنه قد تم استخدام خاصية عدم الخبط له لتكون صفراً، كذلك فإن (Iso-Octane) يسبب الخبط القليل جداً لذلك فقد تم أخذ قيمة عدم الخبط له لتكون 100. يعرف العدد الأوكتينى للوقود بأنه النسبة بالحجم لمادة الأيزوأوكتين فى خليط من (Iso-Octane , n-Heptane) بنفس استعداد الخبط للوقود. لذلك، إذا أعطت عينة من الجازولين مقدار من الخبط مثل خبط 80 جزء من الأيزو أوكتين و 20 جزء من n-Heptane فإن رقمه الأوكتينى يكون 80.

العدد الاوكتينى العالى يعنى وقوداً أفضل، حيث أقصى قوة متاحة تزداد بزيادة العدد الأوكتينى بجانب أحداث أدنى خبط.

العدد الأوكتينى لوقود الهيدروكربونات يزداد طبقاً للآتى:

n-Paraffins ⟶ Olefins ⟶ Naphthenes ⟶ Iso-Paraffins ⟶ Aromatics

لتعيين العدد الأوكتينى للوقود، فإنه يتم حرقه فى محرك قياسى لهذا الغرض، ويتم قياس الخبط بواسطة جهاز القياس (Knockmeter). يتم مقارنة ذلك مع القراءات لعدد الخبط للوقود ذو مختلف أعداد الأوكتين لتعيين العدد الأوكتينى.

فى الولايات المتحدة العدد الأوكتينى للجازولين الممتاز هو 94، ولجازولين الطائرات العدد الأوكتينى هو 100.

العدد الأوكتينى للجازولين يمكن تحسينه بإضافة (TEL- Tetra ethylead) الكمية هى 3.6 $سم^3$ لكل جالون من جازولين المحرك، 5.5 $سم^3$ لكل جالون من جازولين الطائرات.

مكونات رد فعل الجازولين تختلف بالنسبة لإضافة TEL. وهذا يسمى (Lead Response) ويقل طبقاً للآتى:

Paraffins ⟶ naphthenes ⟶ Olefins ⟶ Aromatics

رد فعل الكحول سالب وكذلك بالنسبة لمركبات الكبريت.

عدد الأداء : (Performance Number)

إضافة كمية صغيرة من (TEL) إلى الجازولين تزيد من عدده الأوكتينى بسرعة عالية، أقصى كمية استخدمت هى 6 سم^3/جالون. من الممكن زيادة العدد الأوكتينى إلى قيمة أكبر من 100 أى زيادة عن تلك للأيزو –أوكتين. القيم أكبر من رقم أوكتين 100 تعرف بعدد الأداء. جازولين الطائرات الغير متغير له عدد أوكتينى أكبر من 100، لذلك فإن خواص عدد الخيط لهذا الوقود تقيم بأعداد الأداء.

أفضل جازولين للطائرات له عدد أداء 160.

بالنسبة للعدد الأوكتينى أعلا من 160، توجد العلاقة الآتية ما بين عدد الأداء والعدد الأوكتينى.

العدد الأوكتينى = 100 + عدد الأداء – 100 ÷3

عدد السيتين : (Cetane Number)

عدد السيتين هو للدلالة على نوعية اشتعال الوقود. عدد السيتين هو خاصية مميزة للديزل ويستخدم لبيان نوعيته والأداء فى محرك الضغط والاحتراق.

فى حالة محرك الديزل، فإن الوقود يجب أن يحترق بمجرد حقنه فى الأسطوانة. وإذا لم يحترق فوراً (الفاصل الزمنى بين حقن الوقود وحرق الوقود يسمى فترى تأخير الحرق) فإنه يحدث احتراق غير طبيعى بما ينتج عنه موجات صدمية، يسبب التغيرات فى ارتفاع الضغط فى الأسطوانة. بالنسبة للديزل ذو فترة تأخير حرق طويلة، فإنه يتم حقن كمية زائدة من الشحنة فى الأسطوانة قبل بداية الحرق، بما يسبب الاحتراق العنيف، مع زيادة مفاجئة فى الضغط والتخبط. وهذا يسمى خبط الديزل (Diesel Knock).

السيتين ($C_{16}H_{34}$) له فترة تأخير الحرق صغيرة جداً، لذلك فإنه تم إعطاؤه رقم تقديرى 100. أما الذى له فترة تأخير احتراق مرتفعة فهو α-Methyl Naphthalene، لذلك فقد تم اعطاؤه رقم تقديرى صفراً.

عدد السيتين لزيت الديزل هو النسبة بالحجم للسيتين فى خليط من Cetane/α-Methyl Naphthalene الذى له نفس فترة تأخير الحرق والأداء فى محرك ضغط حرق قياسى مثل ذاك للوقود.

الزيوت للسرعة العالية (أكبر من 1500 لفة فى الدقيقة)، وسرعة متوسطة وسرعة منخفضة يجب أن يكون لها عدد سيتين لا يقل عن 50،35،20 عدد السيتين يزداد من

Aromatics – إلى Iso-Paraffins إلى n-paraffins-Naphthene بينما عدد الأوكتين يقل بنفس ذلك التسلسل. النتيجة هى أن الزيت الذى له عدد سيتين عالى له عدد أوكتينى منخفض والعكس صحيح. خام البترول ينتج زيت ديزل له عدد سيتين مرتفع، وينتج الجازولين ذو عدد أوكتينى منخفض.

1-1.5% من الإضافات تسمى (Dopes) مثل : (Ethyl nitrate, Acetone, Iso-amyl nitrate. Etc) يتم إضافتها لتحسين عدد السيتين. يتم تعيين عدد السيتين بواسطة الاختبار القياسى لمحرك الضغط والاحتراق وذلك بقياس تأخير الحرق (Ignition Delay).

الاستحلاب : (Emulsification)

بعض الزيوت يختلط متآلفاً مع الماء والخليط يسمى مستحلب الذى له استعداد لجمع الأوساخ وحبيبات الأتربة والمواد الغريبة الأخرى.

القابلية للاستحلاب غير مرغوبة فى معظم استخدامات الزيت. تكوين المستحلب فى نظام تدوير الزيت غير مرغوب فيه، ذلك لتداخل الحمأة والمستحلب اللزج مع عملية تدوير الزيت. زيت التزليق الجيد يجب أن لا يكون مستحلب فى حالات التزليق حتى إذا كون مستحلب فإنه يجب أن ينكسر بسرعة. يتم إضافة إضافات لمراجعة استعداد الزيت للاستحلاب. فى حالة التربينات البخارية (Steam turbines) فإن الزيت يجب أن ينفصل سريعاً من المستحلب بما يمكن من إعادة تدويره للاستخدام.

تكوين مستحلب ثابت قد يكون مرغوباً وذلك عند استخدام الزيت فى وجود الماء كما فى حالة زيوت اسطوانة البخار ومزلقات القطع المذابة فى الماء.

فى اختبار المستحلب، يتم تمرير البخار نحو الزيت تحت ظروف معينة مع تسجيل الوقت اللازم لفصل الزيت من المستحلب بالدقائق ويقدر كرقم المستحلب البخار (steam Emulsion Number) الذى يعتمد على نقاء ولزوجة الزيت. النقاء الجيد واللزوجة المنخفضة يؤديان نحو الفصل السريع للزيت من المستحلب.

الصمود للتأكسد: (Oxidation stability)

الزيوت تميل إلى سرعة الأكسدة عند الالتصاق بالهواء فى درجات الحرارة المرتفعة. منتجات الأكسدة تكون غير مذابة، وصمغية ولصقة والتى يمكن أن تحدث انسداد فى ثقوب الزيت، المرشحات، خطوط المواسير والأجزاء الأخرى من نظام تدوير الزيت. منتجات الأكسدة المذابة تكون عدوانية. لذلك فإن مقامة الأكسدة تكون

مطلوبة للزيت. تضاف مثبطات الأكسدة لتحسين مقاومة الزيت للأكسدة. المثبطات تتأكسد أولاً وتتم حماية الزيت.

الاختبار العادى هو اختبار الأكسدة البسيط (Stigh toxidation test)، حيث يتم تسخين 10 جرام من عينة الزيت فى قنينة تحتوى على أكسجين نقى عند 200°م لمدة 2.5 ساعة. يتم تبريد القنينة، يتم تخفيف المحتويات بواسطة النافتا والسماح للمكوث لمدة ساعة. يتم ترشيح الراسب، غسيله وتجفيفه ووزنه. يقدر الوزن بنسبة وزن العينة فى 100 لإعطاء رقم الأكسدة البسيط.

قيمة الحامض (أو رقم الحامض) : (Acid value or Number)

قيمة الحامض تحدد حموضة الزيت. فهى تعرف بعدد المليجرامات من KOH اللازمة لمعادلة الحامض الحر الموجود فى واحد جرام من الزيت. عموماً، الأحماض المعدنية لا توجد فى المزلقات باستثناء التنقية الغير جيدة. الأحماض العضوية ليست شديدة العدوانية. قيمة الحامض للمنتجات البترولية يجب أن تقل عن 0.1. الزيادة فى قيمة الحامض تبين أكسدة الزيت والذى يؤدى إلى تكون المواد الصمغية والحمأة بجانب العدوانية.

اللون والبريق : (Color and flourescence)

لون المنتجات البترولية يبين درجة التنقية. المقطرات تكون ذات لون أخف مقارنة بمخلفات الزيوت. اللون الشاحب لا يبين انخفاض اللزوجة.

الزيوت المعدنية تبدى بريقاً ولمعاناً فى انعكاس الضوء بينما الزيوت المثبتة لا تبدى بريقاً أو لمعاناً. لذلك، البريق واللمعان، يساعد فى كشف الغش.

مجال التقطير : (Distillation range)

يدخل ذلك فى مواصفات المقطرات مثل الجازولين، الكيروسين..الخ. فى اختبار التقطير، يتم تقطير حجم معين من الزيت بمعدل معين الذى يزداد بشكل مناسب مع استمرار التقطير. نقطة الغليان الأولية هى درجة الحرارة التى عندها أول نقطة من نقاط السائل المكثف تسقط من المكثف ونقطة الغليان النهائية هى أقصى درجة حرارة المسجلة عند نهاية التقطير. نقطة الغليان المتوسطة هى درجة الحرارة التى عندها 50% من الزيت يتم تقطيره. يتم إيقاف التقطير عند 300°م حيث زيادة التسخين تسبب التكسير للمخلفات. فى حالة الضرورة، يتم التقطير تحت التفريغ كذلك. مجال التقطير يساعد فى تقييم المنتجات البترولية. نقطة الغليان المتوسطة (Mid – Boiling point) تستخدم عادة للتصحيح مع معايير أخرى.

تستخدم بيانات التقطير وعمل المنحنيات الهامة مثل منحنى نقطة الغليان الحقيقية، منحنى الاتزان/البخر الوميضى. منحنيات نقطة الغليان تعطى التغير فى نقطة الغليان مع إنتاجية المقطرات. كل نقطة فى منحنيات البخر الوميضى (Flash vaporization) تعطى إجمالى كمية البخار فى حالة اتزان مع السائل عند درجة الحرارة تلك بالتحديد. تلك المنحنيات تستخدم فى تصميم معدات التقطير المستمر فى مصانع التكرير.

المحتوى من الكبريت : (Sulphur content)

حتى بعد التنقية فإن المنتجات البترولية تحتوى بعضاً من الكبريت. المحتوى من الكبريت يزداد مع زيادة مجال الغليان للمنتجات. القيم العادية هى من 0.05 إلى 0.2% للكيروسين، من 0.3 إلى 1.5% لزيت الغاز (الديزل)، ومن 2 إلى 4% لزيت الوقود (المازوت).

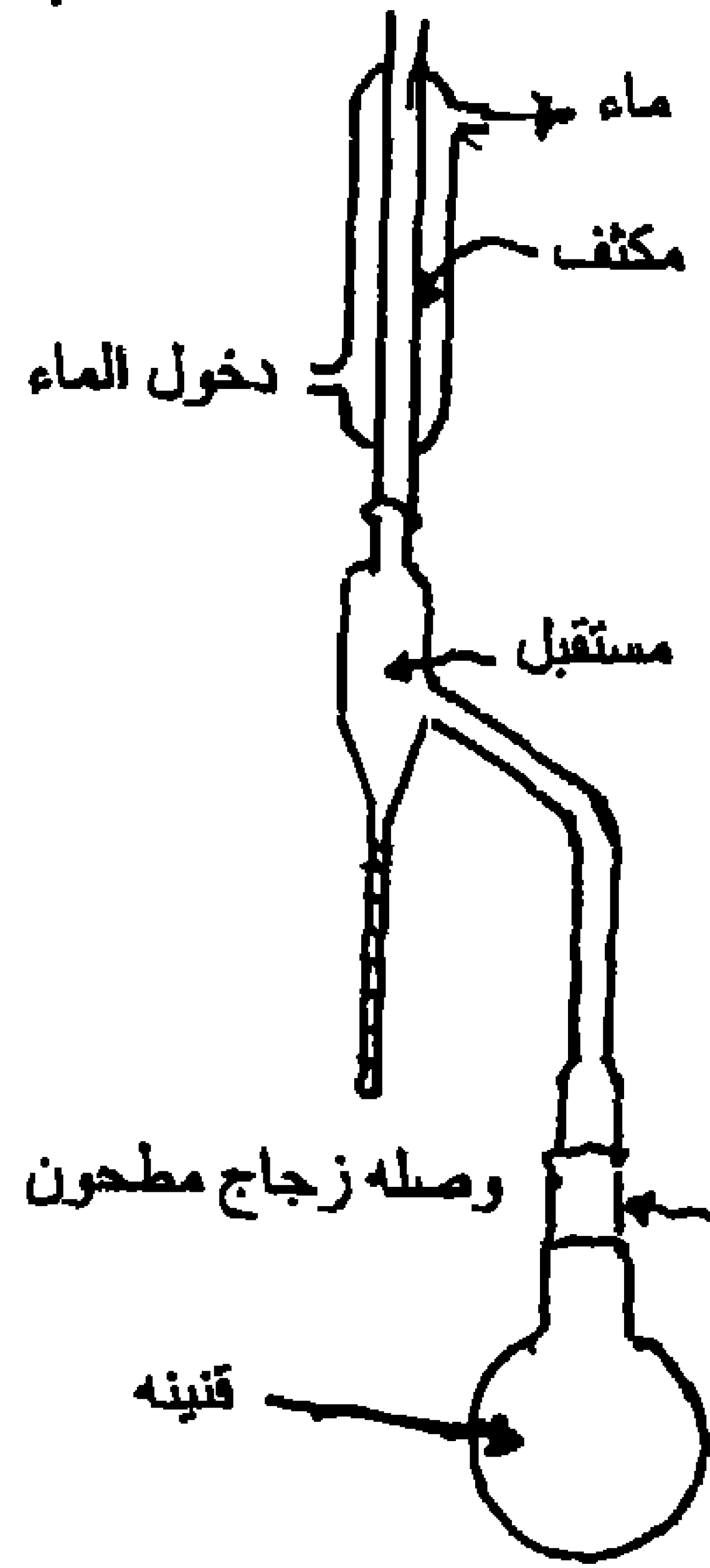
محتوى الكبريت فى الزيت يتم تعيينه بدقة بواسطة (Bomb calorimeter) وتقريباً بطريقة (Lamp Method). فى طريقة (Lamp)، يتم حرق وزن معلوم من الزيت فى تيار الهواء ومنتجات الاحتراق يتم مرورها خلال محلول قلوى، يتم أخيراً تقدير الكبريت بوجود H_2SO_4 فى المحلول. الكبريت موجود فى الزيت بنسبة كبيرة فى شكل مركبات عدوانية أكالة. وعند الاحتراق تنتج غازات كريهة.

الرطوبة : (Moisture)

إذابة الماء فى الزيت ضعيفة جداً (من 0.005 إلى 0.05%). ولكن يوجد فى زيت الوقود حتى 1% فى حالة تشتت. الماء الغير مرغوب فيه يتم فصله من الزيت بالتسخين المسبق. تستخدم طريقة Dean and stark لتعيين الماء، حيث يتم تسخين عينة الزيت مع مادة الإكزايلين (Xylene) الذى يكون مع الماء مزيج ذو درجة غليان ثابتة (Azeotrope) بخار التقطير عند التكثيف والترسيب ينتج الماء كطبقة منفصلة والتى يتم قياسها.

وجود الماء فى زيت الوقود غير مرغوب فيه لأنه بجانب تأثيرات ضارة أخرى فإن وصول حبيبات الماء عند مخرج موقد الغاز قد يؤدى إلى توقف اللهب (انطفاء اللهب) إما بإعاقة تدفق الزيت أو بتأثير التبريد المفاجئ لكتلة البخار المنتجة. يتم تعيين كمية الماء الموجودة فى الزيت بإذابة الزيت فى الإكزايلين (Xylene) (الذى يعمل كحامل للماء) والتقطير لكل الماء وبعض الإكزايلين. فى الشكل العادى للجهاز المستخدم يتم تثبيت قنينة التقطير فى الوضع الرأسى، ولكن مقابله، مكثف عاكس الذى يصرف فى أنبوب عمودى مدرج. بتجمع الماء عند قاع الأنبوب ويتم قياسه، بينما

الاكزايلين الزائد يتم إعادته إلى قنينة الغليان أو المقطر المعدنى باستمرار. الجهاز القياسى لهذا النوع هو جهاز (Dean and stark) الموضح فى الشكل رقم (75).



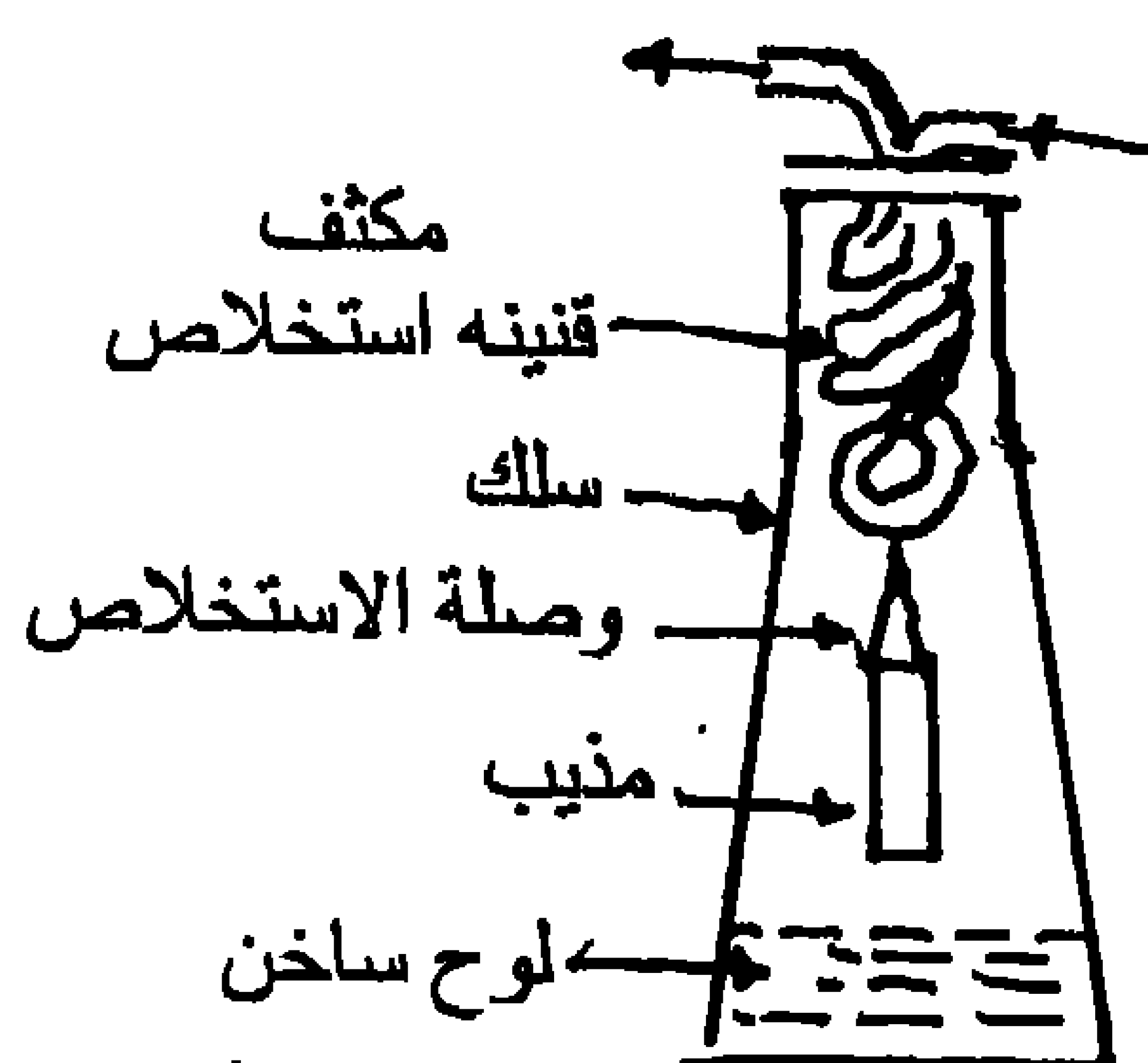
شكل رقم (75) جهاز تعيين الرطوبة فى الوقود السائل

هذه الطريقة مناسبة للعديد من المواد البيتومينية، ولكنها تطبق خصيصاً للخامات البترولية ومنتجاتها، مثل زيوت الوقود، قار الطرق،الأسفلت، Creosotes.

الطريقة :

الراسب فى الوقود السائل: (Sediment in liquid fuel)

المواد الغير مذابة فى البترول 90 (البترول هو البنزين الخام ذو الخصائص المانعة للخبط) ثبت أنها المحتوى من تعيين الرواسب. تعيين الرواسب يتم بطريقة الاستخلاص، الجهاز المستخدم لهذا الغرض موضح فى الشكل رقم (76).



تعيين الرواسب شكل رقم (76)

هذا الجهاز يتكون أساساً من قنينة استخلاص قمعية سعتها لترو واحد. القنينة مزودة بلفائف حلقية من القصدير التى تعمل كمكثف. قطعة وصل من الألومينا المنصهرة (درجة المسامية) عبارة عن أنبوب أسطوانى بقطر 2.5 سم وارتفاع 7سم يتم تعليقها من لفائف المكثف بواسطة سلك من البلاتين حيث تكون معلقة بمسافة 4.5سم تقريباً فوق مذيب الاستخلاص، وبمسافة 4.5سم أسفل لفائف المكثف. لتسخين القنينة يستخدم لوح ساخن بالتسخين الكهربى أو باستخدام حمام البخار.

الاستخلاص الأولى للبترول 90 يتم لقطعة الوصل (Thimble) قبل استخدامه ويسمح للمذيب بالسقوط لمدة ساعة عند درجة حرارة 100- 110 °م. يتم تبريد قطعة الوصل إلى درجة حرارة الغرفة ووزنها إلى أقرب 0.1 ملجرام. يتم تكرار عملية الاستخلاص لحين وصول أوزان قطعة الوصل بعد عمليتين متتاليتين للاستخلاص لا يختلفان بأكثر من 0.2 مليجرام. الآن يتم وضع 10 جرام من العينة فى جهاز الاستخلاص ويتم استخلاص العينة بالبترول 90 حتى أن يصل سقوط المذيب من قطعة الوصل ليصبح بدون لون. معدل الاستخلاص يتم المحافظة عليه بحيث أن سطح خليط الزيت والبترول فى قطعة الوصل لا يرتفع لأكثر من 2سم من القمة. بعد إتمام الاستخلاص، يتم تجفيف قطعة الوصل لمدة ساعة عند 100- 110 °م، والتبريد والوزن. يتم تكرار الاستخلاص لمدة 60-75 دقيقة ويليه التجفيف ثانياً، والتبريد والوزن. يتم تكرار الاستخلاص لمدة ساعة، لحين عدم اختلاف الأوزان لقطعة الوصل الجافة بعد عمليتين استخلاص متتاليتين بأكثر من 0.2 ملجرام.

المحتوى من الراسب يقيم بنسبة مئوية من العينة الأصلية

$$\text{النسبة المئوية للراسب} = \frac{\text{وزن الراسب}}{\text{وزن العينة الأصلية}} \times 100$$

القيمة الحرارية : (Calorific value)

القيمة الحرارية الكلية لوقود البترول هى فى المجال من 10000 إلى 11300 كيلو كالورى/كجرام، الرقم الأعلى للجازولين والأدنى لزيوت الوقود. المنتجات البترولية تكون ذات محتوى عالى من الهيدروجين (11.8 – 14.5%) وبالتالى تكون القيمة الحرارية الصافية لها أقل من تلك الكلية بمقدار 620-760 كيلو كالورى/كجرام. يتم تعيين القيمة الحرارية للزيت فى مقياس السعر الحرارى بطريقة القنبلة (Bomb calorimeter).

تستخدم المعادلة الآتية لتعيين القيمة الحرارية وهى معادلة مندليف.

$$Q_G = 81C + 300H + 26\ (S-O)$$

كذلك $Q_N = Q_G - 6\ (9H + W)$

حيث :

$$H = 2.6 - 1.5P$$

كذلك $Q_G = 12400 - 2100 \times P^2$.

حيث :

Q_G = (القيمة الحرارية الكلية كيلو كالورى/كجرام)

Q_N = القيمة الحرارية الصافية كيلو كالورى/كجرام)

W, O, S, H, C هو النسبة المئوية لوزن الكربون، الهيدروجين، الكبريت، الأكسجين والماء فى الزيت.

P = الجاذبية النوعية عند 15.5 °م.

القيمة الحرارية الكلية (Q_G) لمعظم وقود الهيدروكربونات السائل تعين بواسطة معادلة (Cragoe) وهى:

$$Q_G = 51860 - 8790.\ S^2\ (1 - x - y - z) + 9410.\ Z\,KJ/Kg$$
$$= 12390 - 2100\ S^2\ (1\text{-}x\text{-}y\text{-}z) + 2248z\ Kcal/kg$$

حيث :

Z, Y, X, S هى الجاذبية النوعية، الرطوبة والرماد والكبريت على التوالى فى الوقود مقدرا كأجزاء.

الرماد فى المنتجات البترولية: (Ash in petroleum products)

فى هذه الطريقة يتم وصف كيفية تعيين محتوى الرماد فى المقطرات، زيوت الوقود المتخلفة، الزيوت الخام، زيوت التزليق، الشمع، والمنتجات البترولية الأخرى.

ولكن، هذه الطريقة غير مرغوبة حيث الإضافات المكونة للرماد يتم استخدامها، ولوجود مركبات الرصاص وكذلك الزنك حيث أن تلك تتبخر بشكل زائد خلال الحرق.

مستوى الرماد للزيت يقدر كنسبة مئوية بالوزن للمخلفات الغير عضوية التى تتخلف بعد الحرق للزيت. كمية الرماد فى زيت البترول هى عادة منخفضة جداً. وهى تزداد مع لزوجة زيت الوقود، نظراً لان معظم الملوثات الغير عضوية الأصلية التى يسمح لها بالبقاء فى الخام تكون مركزة فى المتخلفات الأولية. يتم تعيين الرماد فى الزيت بالحرق التدريجى لكمية من الزيت ذات وزن معلوم فى بوتقة من السيليكا، وأخيراً حرق البوتقة ومحتواها من الرماد عند 800°م.

لتقدير الرماد، يتم أخذ 50 جرام من العينة (الأقرب 0.1 جرام) فى طبق موزون من البلاتين، أو البورسيلين أو السيليكا الذى سبق تسخينه عند 700°م لمدة 10 دقائق ثم تبريده. الطبق والعينة يتم تسخينهما لحين إمكان حرق المحتويات باللهب. يستمر الطبق عند درجة الحرارة هذه بحيث أن يستمر احتراق العينة بمعدل منتظم ومتوسط، تاركاً الرماد فقط والكربون عند توقف الحرق. عندئذ، يتم تسخين المتخلفات فى فرن عند 5800م لحين كل المواد الكربونية تم اختفاؤها. يتم تبريد الطبق إلى درجة حرارة الغرفة فى مجفف ثم وزنه إلى أقرب 0.1 ملجرام. تتم إعادة تسخين الطبق لمدة 10-20 دقيقة عند 800° من التبريد فى مجفف وإعادة الوزن. يتم تكرار التسخين والتبريد لحين أن يكون الاختلاف فى الأوزان المتتالية لا يزيد عن 0.5 ملجرام. محتوى الزيت من الرماد يكون طبقاً للمعادلة.

$$\text{الرماد } \% = 100x\frac{W}{W}$$

حيث w = وزن الرماد بالجرام.

W = وزن العينة بالجرام.

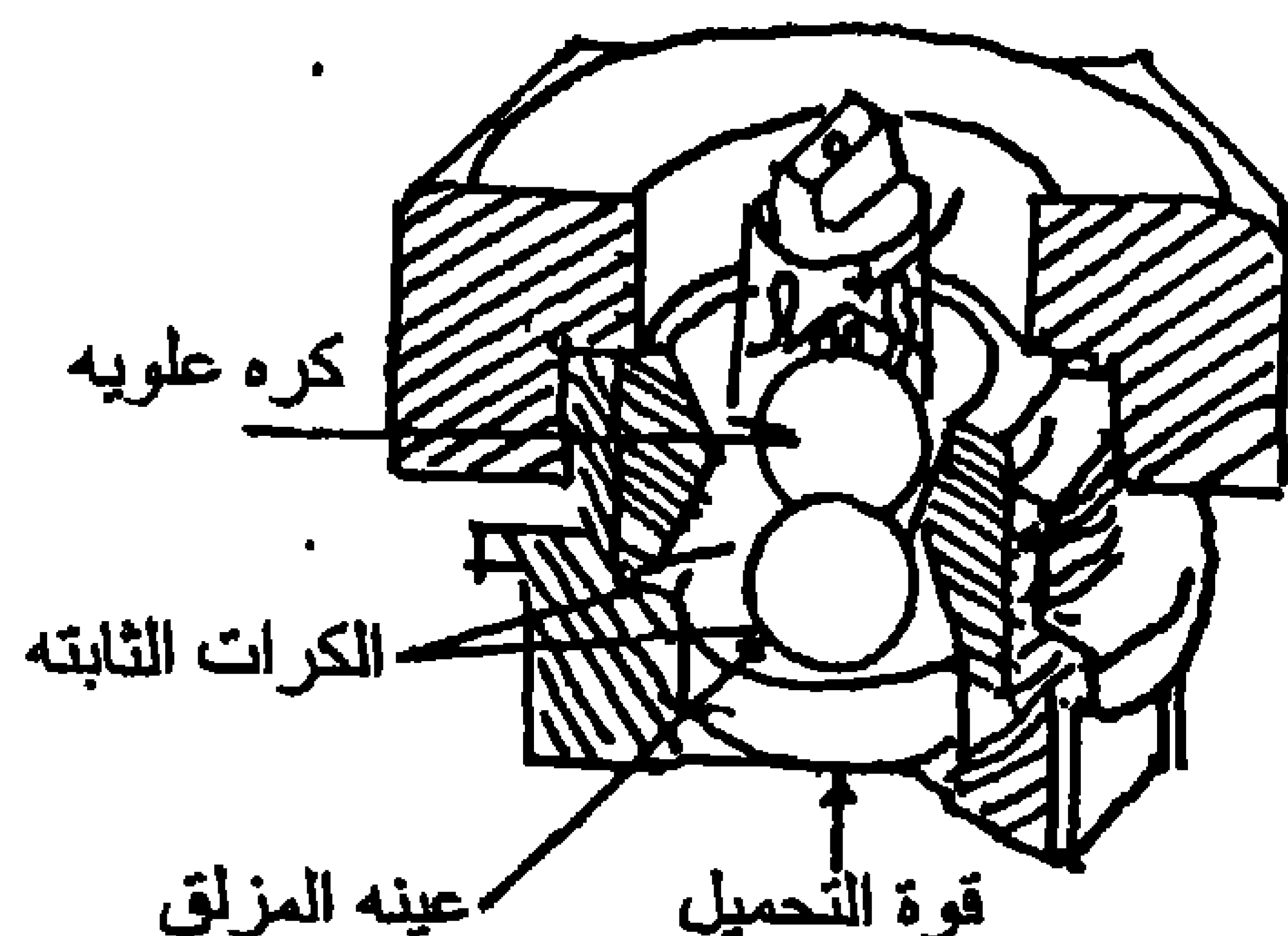
إذا كان زيت الوقود يحتوى قليلاً جداً من الرماد أى 0.01 - 0.02%، فإنه يمكن أخذ كمية أكبر من الزيت فى كأس ونقلها إلى الطبق فى أجزاء متتالية وحرقها لحين تمام استخدام كمية مناسبة من الزيت.

إذا كانت العينة تحتوى رطوبة كافية التى تتسبب فى إحداث رغاوى وفقد المادة، فإنه يتم التخلص من العينة، وأخذ عينة جديدة التى يضاف لها 1-2سم^3 من مادة أيزوبروبيل الكحول (Isopropyl alcohol) (99%) قبل التسخين. إذا كان ذلك لا يكفى،

يتم إضافة خليط مكافئ من 10سم^3 من البنزين وأيزوبروبيل الكحول والخلط باتقان. يتم وضع عدة شرائح من ورق الترشيح الغير منتج للرماد (Ashless) في الخليط والتسخين، عند بداية حرق الورق، فإن معظم المياه يكون قد تم إزالته.

الثبات الميكانيكى لزيت التزليق : Mechanical stability of lube oil

لتقدير ثبات المزلق فى ظروف الضغط المرتفع، يتم عمل اختبارات ميكانيكية مختلفة. أحد هذه الاختبارات هو "اختبار المزلق بأقصى ضغط للكرات الأربع (Four balls extreme pressure test)، الموضح فى الشكل رقم (77).



شكل رقم (77)اختبار ضغط الأربع كرات

فى هذا الاختبار يتم صب المزلق فى جهاز يحتوى أربع كرات حيث تكون الأربع كرات السفلى ثابتة، بينما الكرة العلوية تكون دوارة. يتم زيادة الحمل بالتدريج وسحب الكور وفحصها عند فترات معينة لتكوين الخدوش عليها..الخ. إذا كان المزلق مرضى عند الحمل المعطى، فإن كرات التحميل بعد الاختبار تخرج نظيفة. ولكن، فى حالة الزيادة المستمرة للحمل، فإن الحرارة المولدة تعمل على لحام الكرات معاً، ويصبح المزلق فاشل تماماً. لذلك، فإن هذا الاختبار يمكن من تعيين الحمل الذى يمكن حمله بأمان بواسطة المزلق.

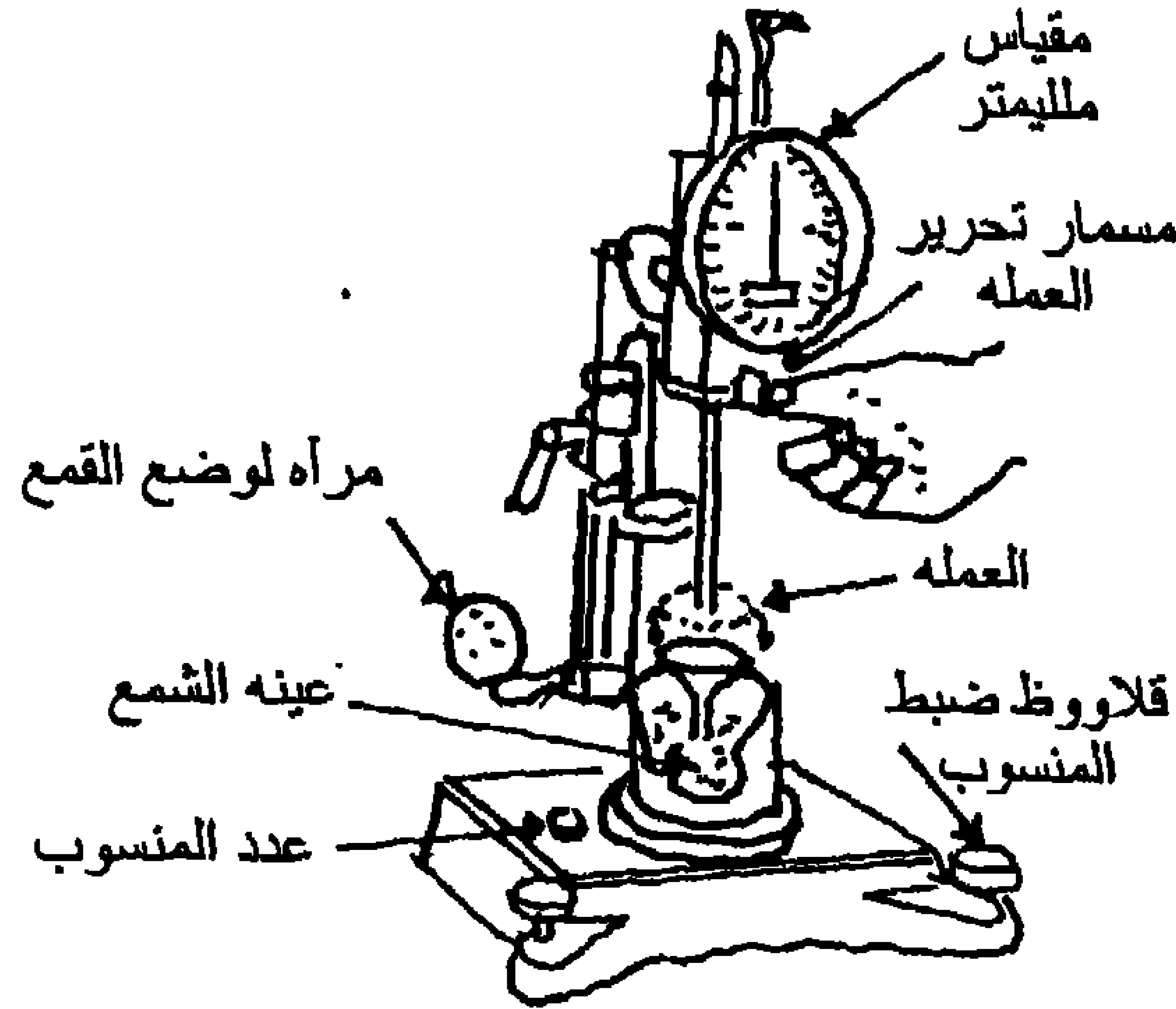
صفات الشحوم : (Properties of greases)

عند اختيار الشحوم لاستخدامات عملية فإن الاعتبارين ذوى الأهمية هما القوام ونقطة السقوط (Consistancy and drop point).

القوام أو قيمة الخضوع:

القوام يقدر بالاختراق، والذى يعرف بأنه المسافة بجزء من عشرة مليمترات التى يخترقها القمع القياسى عمودياً نحو العينة تحت الظروف القياسية من الحمل، ودرجة

الحرارة والوقت. قيمة الحمل، ودرجة الحرارة الوقت تؤخذ على التوالى 150جرام، 25°م، 5 ثانية. قوام الشمع يتوقف على بناء والتفاعل الداخل للعناصر الهلامية (Gelling Elements) فيه وإلى حد ما على لزوجة الزيت المستخدم. يتم تعيين القوام باستخدام جهاز قياس الاختراق "Penetrometer" الموضح فى الشكل رقم (78).



شكل رقم (78) جهازقياس تماسك الشمع

يتكون جهاز قياس الاختراق من:

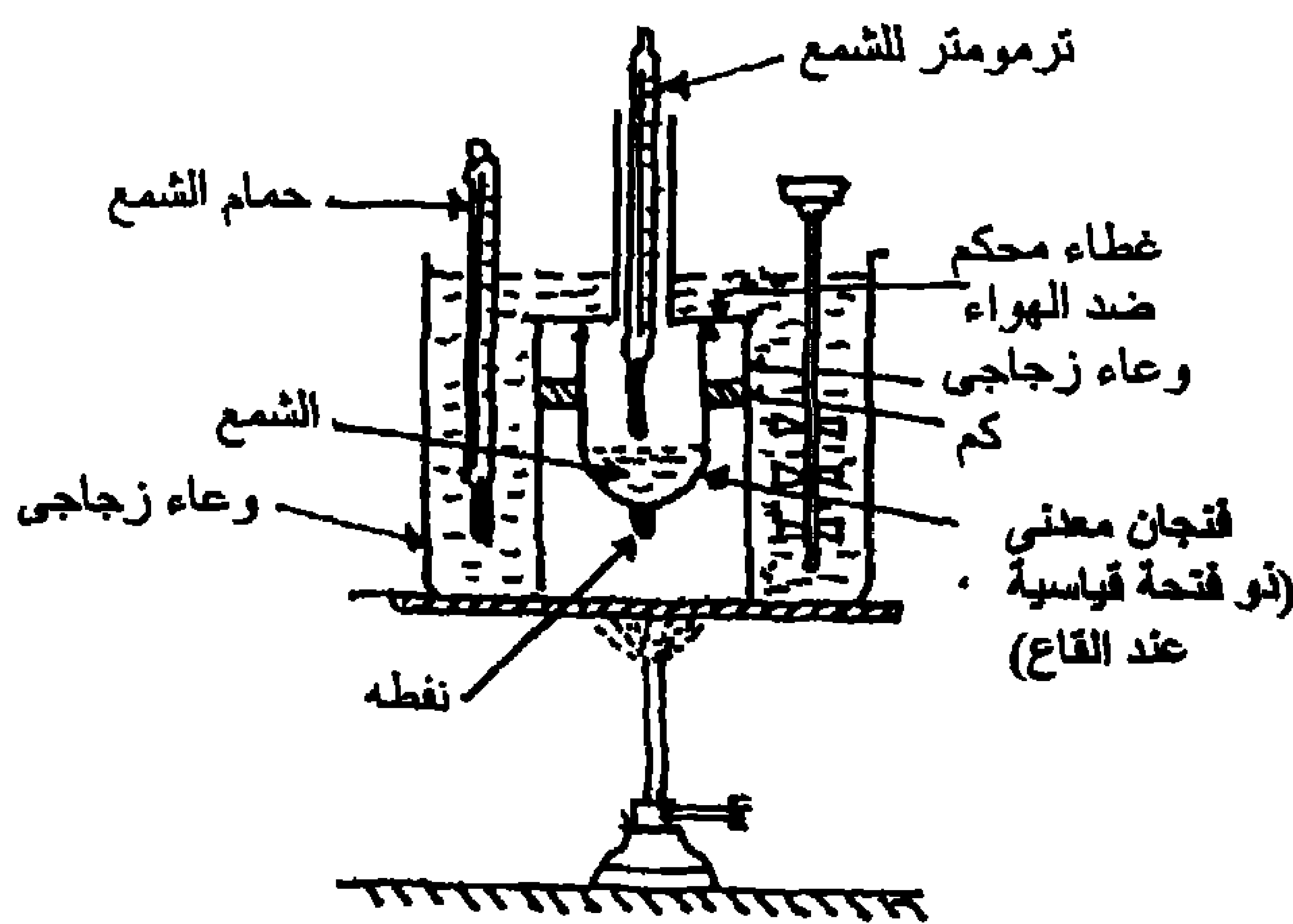
- قاعدة ثقيلة (من سبيكة الحديد الزهر) المزودة بفقاعة المنسوب الكحولية (spirit level)، قلاووظ ضبط المنسوب ومنضدة مستوية التى يوضع فوقها الصندوق الذى يحتوى على الشحم تحت الاختبار.
- الحامل الرأسى عبارة عن قضيب من الحديد مثبت فى القاعدة. على هذا توجد علامات ثقب صغير ضيق، التى يمكن تحريك الماسك حولها إلى أعلا وإلى أسفل. الماسك له قلاووظ الذى يمكن إحكامه فى أى من الثقوب.
- القرص المدرج الدائرى: الماسك يحمل القرص المدرج الدائرى المدرج بالمليمترات يتم تزويد القضيب بتجهيزه ميكانيكية لتوصيل أو فصل القضيب من قرص التدريج المستدير.
- القمع القياسى: قضيب القرص المدرج يزود عند طرفه السفلى بالقمع القياسى (وزنه 150 جرام).
- المرآة : يتم تزويد القضيب العمودى بمرآة قابلة للضبط لإزالة اختلاف المنظر (Parallax) عند إحكام وضع القمع ملتصقاً مع سطح عينة الشحم.

الطريقة :

يتم ضبط المنسوب الأفقى للجهاز، تتم نظافة القمع ووضع عينة الشمع تحت الاختبار فى الصندوق الذى يوضع أسفل القمع. يتم ضبط ارتفاع القمع، بمساعدة المرآة، حيث طرف القمع يلمس العينة. القراءة الأولية للتدريج يتم تسجيلها. يتم عندئذ تحرير القمع لمدة خمس ثوان. وذلك بضغط زر معد لذلك. بعد خمس ثوان يتم تحرير زر الضغط وتسجيل القراءة النهائية للتدريج. الاختلاف بين القراءتين للتدريج تعطى الاختراق.

نقطة التسيل (السقوط) : (Drop point)

نقطة التسيل هى درجة الحرارة التى عندها تمر الشحومات من الحالة شبه الصلبة إلى الحالة السائلة. درجة الحرارة هذه الحدود العليا لدرجة الحرارة المناسبة لاستخدام الشحوم. الجهاز المستخدم لتعيين نقطة التسيل موضح فى الشكل رقم (79).



شكل رقم (79) جهاز نقطة السقوط

يتم وضع العينة فى فنجان معدنى، الذى له فتحة بمقياس عيارى عند القاع. يتم وضعه فى غلاف زجاجى ذو غطاء محكم. يتم كذلك إدخال ترمومتر فى الفنجان، بحيث تكون بصيله الترمومتر فوق سطح عينة الشمع. المجموع يتم وضعه فى كأس زجاجى محتوياً على ماء ومزود بقلاب. يتم تسخين الكأس ببطئ بمعدل 1 °م كل دقيقة. مع ارتفاع درجة الحرارة تمر عينة الشمع من الحالة شبه الصلبة إلى حالة السيولة. درجة الحرارة التى عندها سقوط أول نقطة من الفتحة يتم تسجيلها كنقطة التسيل.

الفصل الثاني والعشرين

وقود قار الفحم

Coal Tar Fuels

22

القـــار:

القار عبارة عن سائل لزج لونه ما بين الأسود والبنى وله رائحة مميزة وينتج عند الكربنة للفحم بدرجة الحرارة المنخفضة أو المرتفعة لإنتاج الكوك.

القار المنتج أثناء كربنة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة (عند 600 – 700°م) يسمى قار درجة الحرارة المنخفضة والمنتج عند درجة الحرارة المرتفعة (1100-1200°م) يسمي قار درجة الحرارة المرتفعة.

قار درجة الحرارة المنخفضة:

إنتاجيته هى 10% من الفحم الجاف. لونه بني، وهو سائل زيتي ذو لزوجة منخفضة جداً، لذلك فإنه يتدفق بسرعة. وهو ذو طبيعة بارافينية. تحليله العادى هو:

C = 84% ، H = 8% , S = 0.5% ، N, O = 7.5%

وهو يحتوى على القليل جداً من الكربون الحر (3%)

قار درجة الحرارة المرتفعة:

هذا القار عبارة عن سائل كثيف له لزوجة مرتفعة ولونه أسود وله طبيعة أروماتية. يحتوى على كمية زائدة من المواد الأروماتية (Aromatics) المفيدة مثل:

Phenol, Naphthalene, creosote, Enthracene, Benzol. etc

محتواه من الكربون الحر مرتفع (5-10%) والإنتاجية أقل (3% من الفحم الجاف).

استعادة أو استخلاص القار : (Recovery of tar)

أثناء كربنة الفحم فى فرن المنتج الجانبى للكوك، يتم فصل أبخرة القار الموجودة فى غاز فرن الكوك بتبريدها باستخدام السائل النشادرى الناتج من تكثيفها. القار المتبقى يتم فصله فى المبرد الأولى ومرسب القار الإلكتروستاتيكى حيث تتم استعادة واستخلاص معظم القار الموجود فى غاز فرن الكوك.

تقطير القار : (Distillation of tar)

القار يحتوى حوالى 1000 من المركبات الكيميائية. لذلك، ولإمكان استعادة بعض من تلك الكيماويات ولإنتاج وقود أفضل، فإنه يتم تقطير القار. الأجزاء الرئيسية للقار (التى تم استعادتها بالتقطير)، مكوناتها، الإنتاجية، مجالات الغليان هى كما فى الجدول التالى:

جدول (22/1) عن بيان أقسام القار

الأقسام	مجال الغليان م ْ	الإنتاجية	المكونات الرئيسية للأجزاء
زيت خفيف Light oil	حتى 170 ْم	%4-2	Benzol, Naphtha, and phenol
زيت متوسط (زيت الفنيك) Middle (or carbolic oil)	170- 230 ْم	%7-5	Phenol, Naphthalene, and pyridine
زيت ثقيل (كريوزوت) Heavy oil or creosate	230- 270 ْم	%25-15	Naphthalene and creosote oil
زيت الانثراثين Anthrcene oil	270- 350 ْم	%17-14	Anthracene and wash oil
الزفت أوالقطران Pitch	متخلفات	%70-60	

استخدام القار :

يستخدم القار كوقود للأفران. قيمته الحرارية قد تكون 8500 كيلو كالورى/كيلو جرام. استخدام القار الخام كوقود له العديد من السلبيات:

- وجود المكونات المتطايرة التى تفقد عند التخزين والتى تزيد من مخاطر الحريق.
- وجود الماء فى القار الذى يقلل من القيمة الحرارية، ويسبب التآكل، عدم انتظام حرقه.
- وجود ملوثات صلبة مثل تراب الكوك الذى يمكن أن يسبب الانسداد للمواقد ولخطوط المواسير.

بجانب حقيقة أن القار هو مخزن للكيماويات فإن استخدامه مباشرة كوقود تتم إعاقته. كذلك فإن قار الفحم يستخدم كمادة رباط لقوالب الفحم وفى عمليات إنشاء الطرق.

وقود قار الفحم:

وقود قار الفحم هو الوقود السائل الناتج عن خلط مختلف منتجات تقطير القار (الأجزاء). رغم أن المنتجات المختلفة لتقطير الفحم تحتوى على كيماويات ثمينة، إلا أن

الطلب عليها محدود، لذلك فإن أجزاء كبيرة من القار يتم تحضيرها إلى سلسلة من وقود قار الفحم ستة أنواع من وقود قار الفحم يتم تحضيرها كالأتى:

أ- وقود قار الفحم 50. ب- وقود قار الفحم 100.
جـ- وقود قار الفحم 200. د- وقود قار الفحم 250.
هـ- وقود قار الفحم 300. و- وقود قار الفحم 350.

الرقم يبين درجة الحرارة فهرنهيت التى يتم عندها التسخين المسبق للوقود. لخفض لزوجته (حتى أقصى 25 سنتى بويز) ليكون مناسباً للترزيز خلال الموقد. فمثلاً، وقود قار الفحم 200 يعنى الوقود الذى يلزم تسخينه المسبق عند 200 درجة فهرنهيت لخفض لزوجته لتحقيق سلاسة فى الترزيز. ووقود قار الفحم 50 لا يحتاج لأى تسخين مسبق.

ووقود قار الفحم 50 وقار الفحم 100 هو خليط من زيت الفنيك (Carbolic oil) وزيت الكريوسوت (Creosote) وهو الزيت المستخدم لمعالجة الخشب وزيت الأنثراثين (Anthrathene) وهم من أقسام تقطير القار. ولكن قار 200، قار 250، قار 300 فهى خليط من زيت الكريوسوت وزيت الأنثراثين ومتخلفات الزفت (Pitch).

قار 400 ليس إلا لمتخلفات من الزفت الطرى المتوسط الذى له درجة ليونه من 70- 80 ْم. هذا الزفت يمكن طحنه واستخدامه كوقود مطحون فى الفرن. كذلك يستخدم هذا الزفت فى طلاء الأسقف كعازل وخطوط المواسير للحماية من التآكل. الزفت اللين الذى له درجة حرارة ليونة 30 ْم يمكن استخدامه كوقود سائل بعد تسخينه المسبق. طبيعى يزداد المحتوى من الكربون ويقل المحتوى من الهيدروجين والأكسجين فى التسلسل من قار 50 إلى قار 400. نسبة الكربون إلى الهيدروجين تزداد من 11 إلى 16.5 فى هذا التسلسل.

استخدام وقود قار الفحم :

يسبب المحتوى المنخفض من الكبريت وانبعاث اللهب العالى، فإنه يعتبر واحداً من الوقود المثالى للأفران الميتاليرجية. فهو يستخدم فى توليد الطاقة، وفى الأفران الدوارة وفى وحدات الأسمنت وأفران صهر الزجاج.

خواص وقود قار الفحم جدول (22/2)

الخواص / الأنواع	50	100	150	200	250	300
القيمةالحرارية كيلو كالورى/كجرام	9150 إلى 9750	9150 إلى 9750	9000 إلى 9450	9000 إلى 9300	8900 إلى 9200	8750 إلى 9050
المحتوى من الماء نسبة % بالحجم الأقصى	1	1	1	1	0.5	0.5
المحتوى من الرماد نسبة % بالوزن	–	–	0.1	0.1	0.2	0.2
نقطة الليونة °م	–	–	–	–	33.38	75.8
لزوجة ريدوود رقم (1) (ثوان)	60	100	1000 إلى 1500	–	–	–
نقطة الوميض (Flash point)	65°م >	65 >	65 >	65 >	65 >	65 >
المحتوى من الكبريت بالوزن %	1 >	1 >	1 >	1 >	1 >	1 >

خليط الزفت – الكريزوت Pitch –Cresote mixture (PCM)

هذا الوقود السائل هو أساس خليط من الزفت الطرى والكريزوت وهو وقود مثل زيت الوقود (Fuel oil). وفى الواقع فإن هذا الوقود ليس إلا وقود قار الفحم 200. هذا الوقود هو وقود قار الفحم المحبب.

تحليل وخواص خليط الزفت – الكريزوت:

C = %90 ، H = %6 ، N = %1 ، S = %0.5 ، O = %2.5

الجاذبية النوعية = 11. اللزوجة عند 20°م ريدوود = 6000 ثانية. نقطة الوميض = 65^{5}م، القيمة الحرارية الصافية = 9000 كيلو كالورى/كجرام هذا الوقود مناسب للأفران الميتاليرجية حيث يكون المطلوب انخفاض الكبريت والأنبعاثية العالية (High Emissivity).

خواص الاحتراق لوقود قار الفحم :

- القيمة الحرارية لكل أنواع وقود الفحم أقل من المقابل من زيوت وقود البترول.
- متوسط نسبة الكربون إلى الهيدروجين هو 14:1 مقارنة بنسبة 6:1 لزيوت وقود البترول. لذلك فإن وقود قار الفحم يحترق بلهب مضئ الذى له معامل انبعاثية مرتفع (0.6 – 0.9).

- ارتفاع معامل الانبعاثية للهب ينتج عنه زيادة الانتقال الحرارى بالإشعاع طبقاً للآتى:

$$Q = CE\left(T_1^4 - T_2^4\right)$$

حيث :

Q = معدل الانتقال الحرارى للإشعاع كيلو كالورى/ الساعة × متر مربع.

C = ثابت (Stefan-Boltzman) = 17.23 × 10^{-10}.

E = معامل الانبعاثية ما بين 0.1 إلى 0.9.

T_1 = درجة حرارة اللهب لوقود قار الفحم.

T_2 = درجة حرارة المادة الجارى تسخينها.

- ارتفاع معامل الانبعاثية يدل ضمناً على ارتفاع معدل الانتقال الحرارى بما ينتج عنه ارتفاع الكفاءة الحرارية للفرن. ارتفاع معدل الانتقال الحرارى يعنى قلة الوقت اللازم لتسخين المادة أى ارتفاع معدل الإنتاج للفرن.
- وقود قار الفحم المنتج من كربنة القار عند درجة الحرارة المرتفعة يكون ذو طبيعة أروماتية مقارنة بالبناء البارافينى لزيوت الوقود. نظراً لأن معامل الانبعاثية للهيدروكربونات الأروماتية أعلا من البارافينية بنسبة 25% فإن الأروماتية لها معامل انبعاثية أعلا وبالتالى معدل انتقال حرارى بالإشعاع أعلا. لذلك، فإن الاستهلاك من وقود قار الفحم بالكيلو جرام يكون أقل بنسبة 10% لنفس حمل التسخين فى فرن ذلك رغم أن قيمته الحرارية أقل بنسبة 10% عن وقود زيت البترول.
- محتوى وقود قار الفحم من الكبريت أقل من المقابل من وقود زيت البترول بنسبة تقل عن 0.5% الذى يحتوى على 4%. هذا يجعله مناسباً لتسخين الأفران الميتاليرجية مثل فرن المجمرة المكشوفة، حفرة النقع، فرن إعادة التسخين، فرن التلدين..الخ. ذلك لأن كبريت وقود زيت البترول يسبب قصافة للصلب والتشقق السطحى أثناء الدرفلة (خاصة الدرفلة على البارد لسبائك الصلب) عند تلوث مشغولات الصلب بالكبريت.
- وقود قار الفحم الأخف يمكن ترزيزه مثل زيت وقود البترول. ولكن وقود قار الفحم الأثقل يكون من الصعب ترزيزه. يستخدم البخار أو الهواء المضغوط

لترزيز الوقود. خليط من البخار والهواء المضغوط هو الأكثر تـأثيراً حيـث يعطى لهب قصير لامع بمعدل إطلاق حرارة مرتفع.

- يسبب انخفاض نسبة الهيدروجين (حتى 6%) فى وقود قار الفحم مقارنة بـــ 12% فى وقود الزيت، فإن الفرق ما بين القيمة الحرارية الكليـة والصـافية (Gross and Net) يكون أقل (حتى 325 كيلو كالورى/كجرام) لوقـود قـار الفحم مقارنة بـــ 625 كيلو كالورى/الجرام لوقود الزيت. بسبب قلة الفرق فإن الفقد الحرارى يسبب الهيدروجين فى الوقود يكون أقل كثيراً فى حالة وقود قار الفحم مقارنة بوقود زيت البترول.
- متطلبات الهواء النظرية لحرق وقود قار الفحم أقل قليلاً من تلك لوقود الزيت، بالتالى فإن حجم الغاز العادم الذى يتم توليده عند الحرق يكون أقل.
- نقطة التغيم (Dew point) للغاز العادم الناتج عن احتراق وقود قـار الفحـم تكون أقل مقارنة لتلك لوقود الزيت. لذلك فإنه من الممكن زيادة الفقد الحرارى من الغاز العادم فى حالة وقود قار الفحم مقارنة بوقود الزيت.
- الحرارة النوعية لوقود قار الفحم هو 0.3 – 0.4 كيلو كـالورى/ كجـرام ^{5}م. الحرارة النوعية العالية تحسن من إمكانية تبريد الوقود (بمعدل الانتقال العـالى للحرارة) ويقلل من مساحة الانتقال الحرارى.
- القيمة الحرارية لوقود قار الفحم (هى 9000 كيلو كالورى/ كجرام) أقل من تلك لوقود الزيت المقابل (1000 كيلو كالورى/كجرام).

الفصل الثالث والعشرين
مقدار عدم الخبط للوقود السائل

23

الخبط Knock :

عند حدوث الاحتراق السريع جداً أو المتقطع داخل غرفة الاحتراق لمحرك الاحتراق الداخلى، عندئذ يوجد نوع من صوت الخشخشه من غرفة الاحتراق (بسبب عدم انتظام وأحكام الاحتراق) وهذا هو الذى يسمى خبط أو انفجار.

أسباب الخبط:

الخبط فى محركات البنزين والديزل يكون لأسباب مختلفة. فى حالة محركات البنزين (الجازولين)، فإن المكربن (الذى يقوم بخلط الوقود مع الهواء) يقوم بإمداد خليط الوقود والهواء إلى غرفة الاحتراق التى يتم إشعالها بشرارة من شمعة إشعال المنتجة للشرر. إذا كان الجزء الأول من الوقود يحترق بطريقة عادية والجزء الأخير يحترق لحظياً، عندئذ يحدث عدم توازن فى عزوم الضغط والذى يسبب الضغط أو الموجة الصدمية فى غرفة الاحتراق بما ينتج عنه الخبط. وهذه هى خاصية مكونات الجازولين (البنزين).

السبب الآخر هو الحرق المسبق للبنزين قبل حدوث انتظام الشرر. يحدث ذلك عند ارتفاع نسبة الضغط (التى هى نسبة حجم الأسطوانة عند نهاية شوط السحب إلى حجم الأسطوانة عند نهاية شوط الضغط). والذى يزيد درجة حرارة خليط الوقود الهواء فى غرفة الاحتراق إلى درجة أعلا من نقطة الاحتراق حتى قبل حدوث الشرر. لذلك، فإن الوقود يحترق قبل حدوث الشرر. هذا الحرق المسبق للوقود يسبب عدم انتظام وثبات الحرق بما ينتج عنه خبط فى المحرك.

فى حالة محرك الديزل (محرك الضغط الاحتراق) لا توجد شمعة إشعال لإحداث الشرر، حيث يبدأ الاحتراق بزيادة درجة حرارة الهواء بالضغط داخل غرفة الاحتراق بمكبس لحين الوصول إلى درجة حرارة الاشتعال.

فى محركات الديزل، بمجرد حقن الوقود فى غرفة الاحتراق، فإنه يحترق فوراً. فإذا لم يحترق فوراً أى إذا كان هناك تأخير فى الحرق، عندئذ يتم تراكم كميات زائدة

أهمية العدد الأوكيتنى:

ارتفاع العدد الأوكتينى للبنزين يعنى كفاءة أعلا وزيادة الخرج لقدرة المحرك. لذلك فإنه كلما كان العدد الأوكتينى مرتفعاً كلما كان الوقود أفضل.

حدود العدد الأوكتينى كدليل ومرشد:

استعداد وقود البنزين للخبط يتوقف ليس فقط على رقمه الأوكتينى ولكن يتوقف كذلك على تصميم وتشغيل المحرك. لذلك فإن العدد الأوكتينى للجازولين هو ببساطة عدد تجريبى وليس له علاقة للخبط الحقيقى فى محرك السيارة.

وسائل تحسين العدد الأوكتينى :

تتم زيادة العدد الأوكتينى للبنزين بإضافة بعض المركبات له. أهم تلك الإضافات هو تترا إيثيل الرصاص (TEL-Tetra Eghyl Lead) الكمية التى تضاف هى 3.6 سم^3/الجالون من الوقود، 5.6 سم^3/الجالون لبنزين الطائرات. هذه المادة (TEL) شديدة السمية، لذلك فإن البنزين المحتوى على (TEL) يكون دائماً ملون للتعرف عليه وتأمين التعامل معه.

استخدام البنزين ذو عدد أوكتينى عالى يكون ضرورياً لتجنب الخبط لكنه ليس مفيداً باستمرار ذلك لأنه ذو حساسية عالية للاشتعال المسبق وتكوين مادة صمغية عند التخزين.

مميزات عدد الأوكتين العالى للبنزين:

مع زيادة العدد الأوكتينىمن 87 إلى 100، فإن سرعة السير المطرد (Cruising speed) (التى تعتبر ذات أهمية شديدة للطائرات) تزداد بنسبة 25 كيلو فى الساعة. توجد زيادة فى سرعة الصعود بنسبة 80% وزيادة أقصى ارتفاع يمكن الحصول عليه من 8000 إلى 1100 متر. مسافة الإقلاع المطلوبة تقل من 800 إلى 600 متر ويزداد الحمل الآجر (Pay load) 2 طن. تلك كلها ذات أهمية كبيرة للطائرات.

مقدار عدم الخبط : Anti-knocking value

مقدار عدم الخبط للهيدروكربونات الموجودة فى البنزين يزداد مع زيادة الدمج للجزئيات، البناء الحلقى والرباط المزدوج (Double Bond). لذلك فإن البيوتين (Butane) له عدد أوكتين 90 بينما الهبتين (Heptane) له صفر. مقدار عدم الخبط أى الرقم الأوكتينى يزداد طبقاً للتسلسل الآتى:

Paraffins ⟶ Olefins ⟶ Naphthenes ⟶ Iso-paraffins ⟶ Aromatics

هذا يعنى أن المواد الأروماتية لها أعلا مقدار عدم الخبط بينما البارافينات لها أدنى مقدار عدم الخبط (أى العدد الأوكتينى). لذلك فإن وجود أقصى كمية من المواد الأروماتية وأدنى كمية من البارافينات يكون مطلوباً فى البنزين. فى حالة البارافينات والأوليفينز فإن مقدار عدم الخبط (أى الرقم الأوكتينى) يقل مع زيادة طول التسلسل.

فى حالة النفثينز (Naphthenes) فإن كبر حجم الحلقة وطول التسلسل الجانبى يعنى قلة مقدار عدم الخبط.

العدد السيتينى: (Cetane number)

العدد السيتينى هو مقياس الخبط فى محرك الديزل. سيتين ($C_{16}H_{34}$) له تأخير احتراق قصير جداً، لذلك فإن عدده السيتينى أخذ ليكون 100، بينما ألفا ميثيل نفتالين (Alpha Methyl Naphthalene-$C_{11}H_{10}$) له تأخير حرق كبير جداً وبذلك يكون رقمه السيتينى هو صفراً.

العدد السيتينى للديزل يعرف بأنه نسبة السيتين (بالحجم) فى خليط من السيتين وألفا ميثيل نفتالين الذى له نفس تأخير الحرق مثل وقود الديزل تحت الاختبار.

مقادير العدد السيتينى للديزل:

العدد السيتينى لوقود الديزل منخفض السرعة ومتوسط السرعة وعالى السرعة هو 25، 35، 45 على التوالى.

العدد السيتينى للديزل يمكن زيادته بإضافات مثل Ethyl nitrate acetane peroxide.

العدد السيتينى يزداد طبقاً للتسلسل الآتى:

Aromatics ⟶ iso-Paraffins ⟶ Naphthenes ⟶ Olefins ⟶ Paraffins

بينما العدد الأوكتينى يقل طبقاً لذلك التسلسل. لذلك فإن الزيت ذو العدد الأوكتينى المرتفع له عدد سيتين منخفض والعكس صحيح. لهذا نرى أن خام البترول الذى يعطى بنزين ذو عدد أوكتينى مرتفع يعطى وقود ديزل ذو عدد سيتينى منخفض.

وقود المحركات من الزيت الخام : (Motorfuel from crude oil)

النوعين ذوى الأهمية من الوقود الذى يتم إنتاجهما من زيت البترول هما الجازولين (بنزين السيارات) والديزل. الاسم التجارى للجازولين هو (Petrol).

إنتاج الجازولين من الزيت الخام:

ينتج الجازولين (بنزين السيارات) من خام زيت البترول بالعمليات التالية:

- تقطير الزيت الخام (منتجاً جازولين التقطير الأولى البسيط بدون تكسير) Straight run distillation
- تكسير زيت الوقود (المازوت) المنتج من الزيت الخام لإنتاج الجازولين (Cracked Gasoline).
- ألكلة وبلمرة (Alkylation and polymerization) لغازات التكرير التى تنتج أثناء تقطير زيت البترول الخام.
- تحسين (Reforming) الجازولين الثقيل والنافتا (Naphtha) لإنتاج الجازولين المحسن.
- تكثيف الغاز الطبيعى لإنتاج الجازولين الطبيعى الذى يسمى جازولين رأس الأنبوب (Casing Head Gasoline).
- الجازولين المنتج بتقطير زيت البترول الخام الذى يسمى جازولين رأس الأنبوب الذى يكون 20% من الزيت الخام وله عدد أوكتينى من 55-60.
- الجازولين المنتج بتكسير المازوت الثقيل (Heavy fuel oil) عند درجة حرارة مرتفعة وضغط عالى يسمى جازولين التكسير (Cracked Gasoline) وله عدد أوكتينى 90.
- غازات التكرير المنتجة أثناء التقطير لخام البترول يتم تعرضها لبعض العمليات الإضافية مثل البلمرة (حيث الجازولين المنتج فى هذه الحالة يسمى بوليمر الجازولين (Polymer Gasoline)، والألكلة والأزمرة (Alkylation and Isomerisation) لإنتاج عدد أوكتينىعالى للجازولين (من 90 إلى 98).
- عملية الإصلاح (Reforming) للجازولين الثقيل والنافتا تنتج جازولين محسن له عدد أوكتينى عالى (90- 98)
- توجد طرق أخرى تسمى التكسير الهيدروجينى والتحسين الهيدروجينى (Hydro cracking and hydro reforming) للأجزاء الثقيلة من خام زيت البترول لإنتاج نوعية متميزه من الجازولين له عدد أوكتين مرتفع.

متطلبات الجازولين الجيد: Requisites of Good Gasoline

- يجب أن يكون رقمه الأوكتينى عالى لتحقيق قوة زائدة عند نسبة ضغط أعلا بدون خبط.

- يجب أن يكون محكم البخر (Volatility) وضغط البخار. ضغط البخار المنخفض جداً للجازولين يسبب بدء المشاكل فى المحرك بينما ضغط البخار العالى يسبب انسداد البخار لخطوط المواسير.
- يجب أن تكون قيمته الحرارية مرتفعة لزيادة الكفاءة. القيمة الحرارية للجازولين هى من10000 إلى 10500 كيلو كالورى/ كجرام.
- نقطة تجمده يجب أن تكون منخفضة لتجنب الانسداد لخطوط مواسير وقود الطائرات عند الارتفاعات العالية حيث تكون درجة الحرارة منخفضة وكذلك للمحركات التى تعمل أثناء الفصول الباردة.
- يجب أن تخلو من المواد المكونة للاحتكاك والعدوانية والصمغ والتى تكون برى وتآكل وانسداد لخطوط الوقود، باثقات المكربن..الخ.
- يجب أن يكون له أفضل نقطة وميض (Flash point) لسهولة تحضير المحرك وتجنب الانفجار ومخاطر الحريق.

جدول (23/1) مواصفات جازولين المحرك

المواصفات	أوكتين 79	أوكتين 83	أوكتين 93
اللون، بالملاحظة البصرية	برتقالى	برتقالى	أحمر
العدد الأوكتينى (الأدنى)	79	83	93
محتوى الرصاص (كرصاص بالجرام/لتر) الأقصى	0.42	0.56	0.8
التقطير : أ- نقطة الغليان الأولية	–		
ب- الاستعادة حتى 70°م، النسبة بالحجم (الأدنى)	10	10	10
جـ- الاستعادة حتى 125°م النسبة بالحجم (الأدنى)	50	50	50
هـ- الاستعادة عند 180°م النسبة بالحجم (الأدنى)	90	90	90
نقطة الغليان النهائية 5م (الأقصى)	215	215	215
نسبة المتبقى بالحجم (الأقصى)	2	2	2
ضغط البخار (Reid) عند 38°م كجرام/سم^2 (أقصى)	0.7	0.7	0.7
الكبريت النسبة بالوزن (أقصى)	0.25	0.25	0.25
المخلفات عند التبخير ملجرام/200سم^3 (أقصى)	4	4	4
الثبات ضد الأكسدة بالدقائق (أدنى)	360	360	360
تآكل شريط النحاس فى 3 ساعات عند 50°م	ليس أسوأ من واحد		ليس أسوأ من واحد
الكثافة عند 15°م	–	غير محددة ولكن يتم تسجيلها	

تنقية الجازولين : (Refining of petrol)

تتم تنقية الجازولين الخام بالمعالجة بحامض الكبريتيك لإزالة مركبات الكبريت الموجودة فيه (هذه العملية تسمى تحلية الجازولين). يتم عندئذ مروره خلال طبقة من تراب القصار (Fuller's Earth) لإزالة اللون، الذى يرجع إلى وجود المادة الصمغية فيه. أخيراً يتم طرد الغازات المذابة فيه بعملية تسمى التثبيت (Stabilization). يتم إضافة تترا إيثيل الرصاص أو أى إضافات أخرى مطلوبة لزيادة الرقم الأوكتينى (فى حالة الحاجة إليه) أو لإعاقة تكوين المواد الصمغية قبل إعداد الجازولين للاستخدام.

الديزل : (Diesel)

الديزل هو منتج التقطير من خام البترول (بدون تكسير) الذى يتم الحصول عليه ما بين الكيروسين وزيت التزليق. الديزل المنتج من الخام البارافينى هو الأكثر مناسبة حيث الكم المرتفع من البارافين الموجود فيه يزيد من رقمه السيتينى. كذلك ينتج الديزل بتكسير زيت الوقود الثقيل (المازوت)، وبالتقطير عند التفريغ (Vacuum) لمتخلفات التقطير الجوى.

متطلبات الديزل الجيد : (Requisites of good diesel)

- يجب أن يكون له عدد سيتين عالي.
- يجب أن يحتوى على كمية قليلة جداً من الكبريت، الرماد ومتخلفات الكربون بحيث يكون التآكل الناتج عن التراكمات العضوية وبرى المحرك عند أدناه.
- قيمته الحرارية يجب أن تكون عالية.
- نقطة الوميض يجب أن لا تقل عن 65°م لتجنب مخاطر الحريق والانفجار.
- يجب أن يكون له نقطة تجمد منخفضة جداً بحيث يمكن استخدامه بنجاح كوقود للمحركات النفاثة (Jet fuel) بعد الخلط مع الكيروسين أو النافتا.
- وقود الديزل للاستخدامات البحرية يجب أن يكون له نقطة وميض 66°م كحد أدنى، رقم سيتين 45 كحد أدنى.

زيوت الوقود من البترول: (Fuel oils from petroleum)

زيوت الوقود هى الأجزاء المقطرة بين زيت التزليق والبيتومين. زيت الوقود الثقيل يتم تكسيره حرارياً عند ضغط مرتفع ودرجة حرارة عالية (العملية تسمى خفض اللزوجة Visbreaking) وذلك لخفض اللزوجة قبل الاستخدام كزيت وقود. أحياناً يتم

خلط زيت الوقود مع النافتا وزيت الغاز السولار (Gas oil) وزيت الوقــود الخفيــف (المازوت) لتحسين إمكانيات الترزيز خلال المواقد.

تحليل زيت الوقود : (Fuel oil)

C = 86%، H_2 = 12% ، S = 1% ، ماء = 0.6%، رواسب = 0.4%.

مواصفات زيت الوقود :

القيمة الحرارية = 9200 كيلو كالورى/كجرام.

الجاذبية النوعية عند 25°م = 0.9

نقطة الوميض – 75°م

درجة حرارة اللهب النظرية = 1900°م .

أقصى درجة حرارة تجمد = 15°م

درجة حرارة التززيز = 125 – 140°م

معامل الانبعاث = 0.5 – 0.7 (Emissivity factor)

خواص الاحتراق لزيت الوقود:

- يحدث احتراق زيت الوقود أولاً فى الحالة التجارية لذلك فإن الترزيــز يجــب أن يكون كافيا لبدء الاحتراق.
- فى حالة زيت الوقود الثقيل، يحدث تكسير للهيدروكربونات عند سطح نقاط الزيت منتجاً انطلاق جسيمات الكربون التى تحترق بلهب لامع له معامل انبعاثية مرتفــع، وبالتالى ارتفاع الانتقال للإشعاع الحرارى.
- زيادة المحتوى من المواد الأروماتية لزيت الوقود أى زيادة نسبة الكربــون إلـــى الهيدروجين، تحقق زيادة لمعان اللهب وزيادة معامل الانبعاثية.
- يلزم حوالى 15 كيلو جرام من الهواء لكل كيلو جرام من زيت الوقود للاحتــراق الكامل مع القليل من الهواء الزائد بحوالى 10% فقط.
- شكل وحجم اللهب يؤثر على الكفاءة الحرارية. أفضل لهب يمكن أن ينتج مع زيت وقود بالموقد المناسب وإحكام حرق الهواء.
- مع 10% زيادة فى الهواء (السابق تسخينه إلى 200°م)، فإن درجة حرارة اللهب الناتجة من زيت الوقود هى حوالى 1700°م والتى ســوف تــشع طاقــة بمعــدل 100000 كيلو كالورى/المتر المكعب لحجم الاحتراق (e = 0.5).

- زيادة كمية الكبريت الموجودة فى زيت الوقود تؤدى إلى ارتفاع نقطة التغييم (حتى 160 °م) للغاز العادم. لذلك، فإن الغاز العادم الخارج من المدخنة لا يمكن تبريده إلى أقل من درجة الحرارة هذه وإلا فإن كلاً من SO_2, SO_3 الموجودين فيه سوف يتكثفا محدثين تآكلاً لأجزاء الغلاية، وريش مروحة الدفع وحراريات المدخنة..الخ.

كلاً من الصوديوم والفناديوم فى رماد الزيت يسببان التآكل كما يتم ترسيبهما على الأجزاء الساخنة للغلايات.

الفصل الرابع والعشرين

الوقود السائل من الفحم

بالهدرجة / السيولة

Liquid fuels from coal by hydrogenation/liquidification:

24

الوقود المصنع مثل الجازولين، الديزل، المازوت يمكن إنتاجه بالهدرجة الإتلافية للفحم (Bergius process) وتسييل الفحم (Fischer – Iropsch).

طريقة الهدرجة الإتلافية للفحم : (Bergius process)

هذه الطريقة تم ابتكارها بواسطة بير جيس فى ألمانيا خلال الحرب العالمية الأولى. فى هذه الطريقة استخدم الفحم كمادة خام الذى هو خليط من المركبات العضوية المعقدة ذات الوزن الجزيئى العالى الذى يفتقر إلى الهيدروجين. عملياً، الفحم فى شكل المسحوق يتم إعداده فى شكل عجينة بالزيت الثقيل أوقار الفحم ثم يضاف عامل وسيط مكوناً من مركب عضوى من القصدير. عجينة الفحم مع العامل الوسيط يتم تحضيرهما ثم ضخهما إلى المحول (Converter) حيث يتم التسخين إلى 400–500 م تحت ضغط 200–250 جوى فى وجود الهيدروجين.

تراب الفحم (عالق فى الزيت الثقيل) + H_2 ← عامل وسيط 450م، 200 جوى ← خليط من الهيدروكربونات

خليط من الهيدروكربونات ← (التكسير، الهدرجة) ← زيت خام

تحدث الهدرجة لتكوين مركبات أعلا مركزه التى تحدث لها عمليات تكسير وهدرجة لإنتاج خليط من الأكينز (Alkanes). لذلك فإن الأبخرة التى تخرج من المحلول عند التكثيف تعطىزيت خام أو زيت البترول الصناعى. الزيت الخام يتم

تجزئته بالتقطير (Fractionally Distilled) لإنتاج (1) الجازولين (2) زيت متوسط، (3) زيت ثقيل.

يتم إعادة هدرجة الزيت المتوسط فى المجال الغازى فى وجود عامل وسيط صلب لإعطاء جازولين أكثر. فى الواقع تصنيع الزيت المتوسط يعطى أربع أضعاف الجازولين المنتج من الهدرجة الأولية للفحم. يتم استخراج الزيت الثقيل ثانياً فى عمل عجينة باستخدام تراب الفحم الطازج. واحد طن من الفحم ينتج 140 جالون من الجازولين طبقاً للمعالجة السابقة.

طريقة فشر تروبش: Fisher Tropsh process

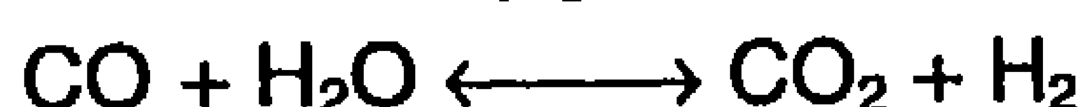
هذه الطريقة تم ابتكارها فى ألمانيا فى عام 1925، المادة الخام هى الكوك الساخن الذى يتم تحويله إلى خليط مَن أول أكسيد الكربون والهيدروجين بتمرير البخار فوق الكوك الأحمر الساخن (تفاعل غاز الماء)



$$C + H_2O \xrightarrow{1200^{\circ}C} CO + H_2 \quad \text{(غاز الماء)}$$

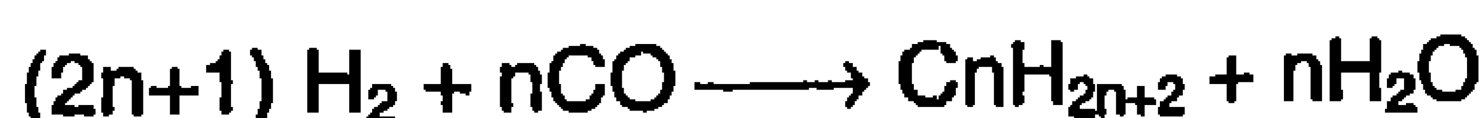
يتم إزالة أول أكسيد الكربون من جزء من غاز الماء بتحويله إلى ثانى أكسيد الكربون الذى يتم إنتاجه بمرور غاز الماء مع البخار الزائد على أكسيد الحديد (المختزل) كعامل وسيط وذلك عند 450°م.





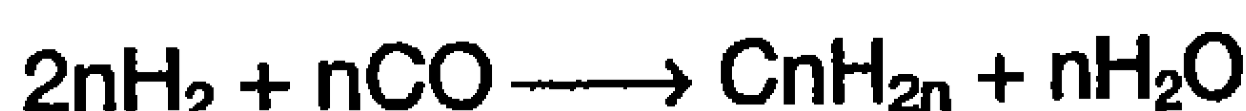
$$CO + H_2O \overset{Fe}{\longleftrightarrow} CO_2 + H_2$$

ثانى أكسيد الكربون المتبقى يتم إزالته ثانياً بالامتصاص فى محلول (Ammoniacal cuprous formate). الهيدروجين المنتج يتم خلطه مع باقى غاز الماء بنسبة تصنيع الغاز أى الهيدروجين وأول أكسيد الكربون بنسبة 2:1. يتم تمرير الغاز المصنع عند الضغط الجوى فوق عامل وسيط من (Cobalt-thorim oxide) على تراب نقاعى دياتومى (Kieselguhr) عند 180 – 200°م. نواتج التفاعل تكون غالباً من البارافينات ذات التسلسل المستقيم (Straight chain paraffins)، والأوليفينز (Olefins) حيث يمكن تمثيل تفاعل التكوين كالآتى:



$$(2n+1)\,H_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

(n-paraffins)



$$2nH_2 + nCO \longrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$$

غاز مخلق Olefins

الغازات والأبخرة التى تترك وعاء التفاعل يتم مرورها خلال مكثفات تعمل بتبريد الماء، حيث يتم تكثيف الأبخرة. من خليط الغازات المتبقى، يتم الحصول على (Propane) , (Butanes) بالامتصاص فى الكربون المنشط (يتم إعادة التنشيط بالبخار). عند تقطير السائل للتجزئة فإنه ينتج كحول محرك متدنى النوعية، زيت ديزل عالى النوعية، زيت ثقيل ومواد شمعية.

الملوثات الرئيسية فى تخليق الغاز (المطلوب فى طريقة فيشر تروبش) هى آثار سلفيد الهيدروجين (H_2S) أو السلفيدات العضوية وأول أكسيد الكربون. هذه تتم إزالتها قبل عملية التحويل. الطريقة التقليدية هى الغسيل باستخدام (Mono or Diethanol amine). حالياً الجزء الرئيسى من التكاليف الجارية، حوالى 80% منها يستغل فى تصنيع وتنقية الغاز المخلق (المصنع) . أحد أفضل الطرق لتغويز الفحم (Gasification) لهذا الغرض هى طريقة.(Lurgi) التى تعمل عند ضغط 20 إلى 30 جوى وبذا تنتج الغاز عند الضغط المطلوب للتصنيع.

*** عند تنفيذ العملية تحت الضغط، يتم إنتاج كمية أعلا من وقود الديزل والمواد الشمعية على حساب الجازولين والذى بسبب قلة رقمه الأوكتينى، يحتاج إلى تحسين بالخلط مع البنزول (Benzole).**

العامل الوسيط الأصلى لطريقة فيشر تروبش كان الكوبالت. الآن يستخدم أكسيد الحديد الأرخص. لكل التفاعلات عالية الانبعاث للحرارة (Exothermic) وبالتالى يكون التحكم فى درجة حرارة التفاعل ذو أهمية. المتغيرات الرئيسية للعمل فى طريقة فيشر تروبش للتخليق هى درجات حرارة التفاعل والضغط، نسبة إعادة التدوير أى النسبة بين غازات الإنتاج التى يعاد تدويرها إلى غاز التغذية (Gas feed)، مكونات غاز التغذية ونوع العامل الوسيط.

ظروف العمل لوحدات إنتاج (Kellogg and Arge) طبقاً للجدول الآتى:

جدول (24/1) ظروف التشغيل لمفاعلات فيشر تروبش (ضغط مرتفع)

الوحدة	درجة الحرارة °م	ضغط جوى	العامل الوسيط
الطبقة الثابتة Arge fixed bed	حتى 270	25 – 30	حديد مرسب
طبقة التميؤ Kellogg fluidized bed	300-340	25-30	قشور حديد المطحنة أو أكسيد الحديد الشبيه

عن طريقة الاختيار المناسب لدرجة الحرارة، الضغط والعامل الوسيط، فإن إنتاجية وقود الجازولين والديزل يكون عند اقصاه. بسبب الهيدروكربونات ذات

التسلسل المستقيم، فإن الجازولين يكون ذو عدد أوكتينى منخفض (ولكن الديزل المنتج له عدد سيتينى مرتفع يزيد عن 100) ويحتاج التحسين بالعامل الوسيط قبل الاستخدام.

المصنع الوحيد لطريقة فيشر تروبش على المستوى التجارى الكبير فـــى العـــالم لصناعة الوقود السائل من الفحم يوجد فى جنوب أفريقيـــا (مـــصنع SASOL). هـــذا المصنع يعمل منذ عام 1955 ويوفر 20% من متطلبات جنوب أفريقيا مـــن الوقـــود السائل. اقتصاديات المصنع تعود إلى وفرة الفحم بسعر زهيد وعدم وفرة موارد الزيت الخام فى جنوب أفريقيا.

فى مصنع (SASOL) يتم تغويز الفحم دون البيتومينى والغاز المخلق يتم تنقيته من مركبات الكبريت، CO_2 بالغسيل باستخدام الميثانول عند – 60°م عند ضـــغط مرتفـــع (بطريقة Reetisol). الغاز المنقى يحتوى 56% هيدروجين، 27% CO، 14% CH_4 وكمية صغيرة من CO_2 ، N_2. يتم إما بطريق تمريره خلال مفاعل (Arge) بالطبقـــة الثابتة أو تحسينه بالأكسجين والبخار (النيكل كعامل وسيط، عند 20 ضـــغط جـــوى، 1100°م) لتحويل الميثان إلى كميات إضافية من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون قبل المرور إلى مفاعل طبقة التميؤ (Kellog).

زيادة درجة الحرارة فى وحدة (Kellog) تحقق زيادة إنتاج الجـــازولين وإنتاجيـــة منخفضة نسبياً للزيت الأثقل والمواد الشمعية. وحدة (Argə)، تستخدم درجة حرارة اقل وتنتج ناتجاً صغيراً من الجازولين ولكن ناتجاً كبيراً من المنتجات الأثقل. الجـــازولين من وحدة (Kellogg) يكون أعلا كثيراً لعدده الأوكتينى.

بجانب الوقود، فإن مصنع (SASOL) ينتج كذلك كيماويات (الميثانول، الأيثـــانول، والأسيتون، ميثيل إيثيل كيتون).

الفصل الخامس والعشرين(أ)
أنواع وقود سوائل أخرى

25A

1. البنزول: (Benzol)

البنزول هو بنزين خام مانع للخبط. البنزول هو ناتج كربنة الفحم، وهو خليط من البنزين (C_6H_6)، التولوين ($C_6H_5CH_3$) والإكــزايلين (C_8H_{10}) ($C_6H_42CH_3$ الحلقــي). البنزول الخامل له لون أبيض مثل الماء ويقسم إلى البنزول 90، البنزول 75..الــخ، وذلك طبقاً لنسب التقطير عند درجة حرارة أقل من 100°م. البنزول الخام يــصاحبه ملوثات مثل الأحماض والقلويات. الغسيل بقلوى يزيل الاحماض وغسل آخر بحامض الكبريتيك 40% يزيل القلويات. البنزول المتعادل عند التنقية بالتقطير (Rectification) ينتج الجزء الأول محتوياً CS_2 وبعض الهيدروكربونات الغيــر مــشبعة ذات درجــة حرارة الغليان المنخفضة. الجزء التالى (80 – 150°م) يمثل البنزول المنقى والجزء الأثقل (أكبر من 150°م) يتكون أساساً من الهيدروكربونات الغير مشبعة ذات درجــة حرارة الغليان المرتفعة.

تنقية البنزول المنقى بالتقطير ينتج تقريباً 60-70% بنــزين (C_6H_6)، 10-20% تولوين، 5-10% إكزايلين وأقل من 5% فينول ونفتالين. البنزول الخام يتم اســتعادته بتقطير القار (الموجود فى الزيت الخفيف) أو الامتصاص من غاز فرن الكوك بواسطة زيت الغسيل (Wash oil).

مواصفات البنزول :

الجاذبية النوعية (15°م) = 0.8 – 0.89

مجال التقطير = 80 – 150°م

درجة التبلر = أقل من 5°م.

الكبريت = أقل من 0.5%

القيمة الحرارية (الكلية / الصافية) كيلو كالورى/كجرام = 9600/100030

حد القابلية للاشتعال = 80°م

الرقم الأوكتينى = 115

نقطة التجمد = - 50°م

بسبب العدد الأوكتينى العالى، فإن البنزول يمكن خلطه مع جازولين المحرك (البنزين) بنسبة حتى 5-30% فى المخلوط. عند الخلط 50% بنزول المحرك، فإن الرقم الأوكتينى للجازولين يمكن أن يرتفع من 70 إلى 80. البنزول لا يستخدم كما هو كوقود للمحرك بسبب الارتفاع فى درجة حرارة غليانه الأولية، وارتفاع نقطة التجمد والرواسب الكربونية الكبيرة. يمكن استخدام البنزول كذلك كإضافة ثالثة مع الجازولين والكحولات (Gasohol) كوقود محرك.

2ـ الزيت الحجرى : (Shale oil)

الزيت الحجرى يتم تحضيره بالتقطير الإتلافى للطفل الزيتى (Oil shale) الذى هو صخر رسوبى ذو لون بنى داكن (يشبه الصخر الصفائحى الإردوازى – Slate) ويوجد فوق سطح الأرض غالباً فى الولايات المتحدة، الاتحاد السوفيتى سابقاً، فرنسا والسويد والمملكة المتحدة، وجنوب أفريقيا. الطفل الزيتى هو خليط من كتلة عضوية (Kerogen) ومادة معدنية (30-70%). التحلل الحرارى للطفل الزيتى ينتج حوالى 10-12% من الزيت الحجرى. تحليل الكتلة العضوية للطفل الزيتى هو:

C = 76.5 – 77.5%	H = 9.1 – 9.3 %
S = 1.7 – 72.2%	Cl = 0.5 – 0.7%
N = 0.2 – 0.5%	O_2 = 10.5 – 12%

استخراج الطفل الزيتى من المنجم يشبه عملية استخراج الفحم. يتم طحن طفلة المنجم ثم إمرارها فى المنخل (Screen)، ثم شحنها إلى المعوجات (Retorts) (ذات التسخين الخارجى) حيث الحرارة تظل عند 480°م (فى القمة) إلى 750°م (فى القاع). الغازات والأبخرة يتم تكثيفها والمنتجات التى يتم استعادتها هى الزيت الخام، سائل نشادرى، خام النافثا (الممتص من الغاز بعد استعادة الزيت) وغاز الزيت الخام يكون ذو لون أخضر داكن وله جاذبية نوعية من 0.86 إلى 0.89 مقارنة بخام البترول، فإنه يحتوى كمية أكبر من المواد الغير مشبعة (Unsaturates)، قلويات نيتروجين، مركبات فينولية.

تنقية خام الزيت الحجرى (Shale oil) تشبه عملية تنقية البترول. المنتجات الرئيسية هى جازولين المحرك وزيت الديزل. كذلك يتم استعادة المادة الشمعية من الزيوت الحاملة لها. التخلص من مخلفات الطفل يمثل مشكلة حيث يتطلب مساحة ردم

كبيرة جداً. من بين أحد استخداماته هو تصنيع الطوب الذى يستخدم كوقود صلب فى شكل قوالب. الإنتاج الحالى للطفل الزيتى منخفض جداً نظراً لوفرة البترول. وهو يعتبر كمصدر هام بديل للوقود السائل.

3ـ الكحول : (Alcohol)

الكحولات (الكحول الميثيلى والكحول الإيثيلى) تستخدم فى إضافات جازولين المحرك بنسبة حتى 10-12% والخليط يسمى "Gasolol". الرقم الأوكتينى للكحولات الميثيلى والإيثيلى (Methy and ethyl alcohol) مرتفع جداً (98، 99 على التوالى) ولكن قيمتها الحرارية منخفضة جداً (5335، 7120 كيلو كالورى/كجرام على التوالى). نقط الوميض هى – 1.1 ْم و 12.8 ْم على التوالى. اعتبارات التكلفة تحد من استخدام الكحولات فى المواقد مباشرة.

الكحولات تنتج أساساً من المواد الكربوهيدراتية التى يتم تخليقها فى الطبيعة. التقنية الحديثة تنتج كحول خالى من الماء بتكلفة معقولة.

كحول الطاقة : (Power alcohol)

كحول الطاقة يستخدم فى توليد الطاقة. الكحول المطلق (100% كحول إيثيلى) والكحول المنقى (Rectified spirit) (بنسبة حتى 93-95% إيثيل الكحول) لا يستخدم كوقود رئيسى ولكن يتم استخدامهما فقط كإضافات لجازولين (السيارات). عموماً كحول الطاقة له نسبة جازولين وكحول 4:1. من المهم ملاحظة أن الكحول المنقى يختلط جيداً مع الجازولين فقط فى وجود البنزين (C_6H_6- Benzene)، التترالين (Tetralin) ..الخ. لذلك متى يتم استخدامه ككحول للطاقة، فإن أى من المذيبات يجب استخدامه.

صناعة الكحول من العسل الأسود : (Alcohol from molasses)

المصدر الرئيسى لصناعة الكحول الإيثيلى هو العسل الأسود. العسل الأسود عبارة عن سائل بنى غامق الناتج عن تبلر السكروز (Surose) من عصير قصب السكر المركز – العسل الأسود يحتوى حوالى 50% سكر قصب غير متبلر، جلوكوز، فروكتوز. نظراً لأن استعادة هذه السكريات من العسل الأسود ليست عملية اقتصادية، فهو يستخدم كمادة خام رخيصة فى صناعة الكحول. ألعسل الأسود يتم تحويله إلى الكحول الإيثيلى بالخطوات التالية:

التجفيف:

نظراً لعدم صلاحية التركيز العالى للسكريات فى تفاعل التخمير، فإنــه يــتم أولاً تخفيف العسل الأسود بالماء للحصول على محلول به تركيــز للــسكريات مــن 8 – 10%.

إضافة حامض كبريتيك مخفف:

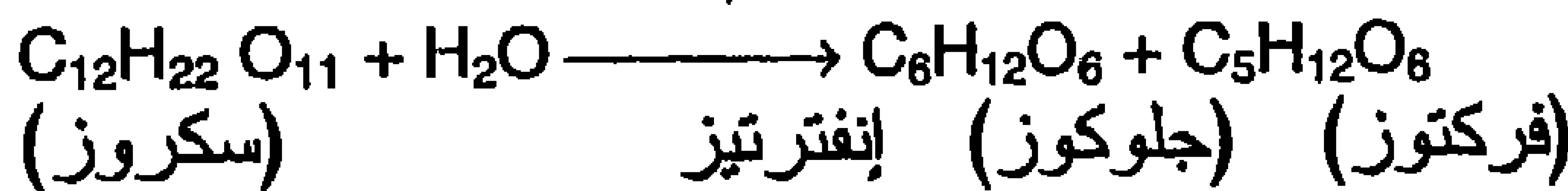
يتم تحويل العسل الأسود المخفف إلى حالة الحموضة بإضافة كمية صغيرة مــن حامض الكبريتيك المخفف. هذا الحامض يحد من نمو وتكاثر البكتريا الغير مرغوبــة والتى يمكن أن تكون أحماض (Lactic acid) (Acetic acid).

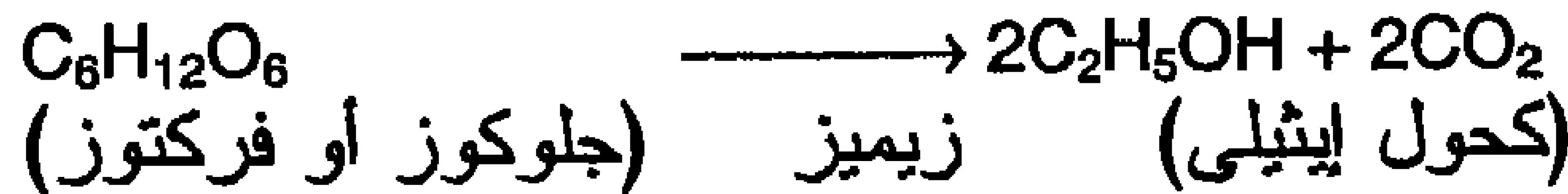
إضافة أملاح الأمونيوم:

إلى المحلول السابق يتم إضافة كمية صغيرة من أمــلاح الأمونيــوم (كبريتــات الأمونيوم أو فوسفات الأمونيوم). أملاح الأمونيوم تعمل كغــذاء للتخمــر (Ferment) وبالتالى فإنه يتم إضافة تلك الأملاح فقط فى حالة عدم احتواء العسل الأسود على غذاء خميرة (yeast food) كافى.

إضافة الخميرة : (التخمر الكحولى)

محلول العسل الأسود السابق يتم وضعه فى حوض التخمر ثم تــضاف الخميــرة (تقريباً 5% من السائل). يظل الخليط عند 30°م ولمدة 2–3 يوم. خلال تلك الفتــرة، فإن الأنزيمات (Invertase and zymase) الموجودة فى الخميرة تحلل السكريات إلــى الكحول الإيثيلى مع تصاعد ثانى أكسيد الكربون (التخمر الكحولى)





عملية التخمر تكتمل خلال من 2–3 يوم. عند توقف تــصاعد CO_2 فإنــه يــتم ترشيح الخميرة. السائل المرشح المعروف بالنقيع (Wort) يحتوى على الكحول الإيثيلى من 6–10%، من 3–5% جلسرين، وبعضاً من الكحولات العالية والأسيتالدهايد.

التقطير :

السائل بعد الترشيح يتم تقطيره فى وحدة تقطير ذات تصميم خاص تعمل باستمرار. وهذه الوحدة تتكون من برجين تجزئه (طويلين) ويسمى كل منهم (Rectifier) , (Analyser) أى التحليل والتنقية، مع توفير ألواح مثقبه ومحابس تفتح نحو الاتجاه العلوى. ويعمل بمبدأ التيار المعاكس، حيث كلاً من البخار والكحول يسير فى الاتجاه المعاكس للآخر.

يتم إدخال سائل الغسيل السابق تسخينه قريباً من قمة البرج (التنقية) (Rectifier) بينما يتم إدخال تيار من البخار عند قاع البرج (المحلل) (Analyser). مع تصاعد البخار مع السائل، فإنه يتم تبخير الكحول الموجود فى السائل وتحمل أبخرة الكحول نحو المنقى، بينما تكثيف البخار (درجة غليانه 100 ْم) يحدث بينما أبخرة الكحول التى لم تتكثف (درجة الغليان 78.3 ْم) تترك المنقى (Rectifier) من أعلاه وتتكثف منفصله بمكثف. الكحول المنتج يكون بنسبة نقاء 90% ويتم تقطيره جزئياً. عملية التقطير الجزئى تسمى (Rectification) أى التنقية أو التكرير:

تكرير الكحول 90% يعطى الأجزاء الثلاثة الآتية :

أ- الجزء الأول : هذا الجزء يتكون من السوائل ذات درجة حرارة الغليان المنخفضة مثل (Acetaldhyde).

ب- الجزء المتوسط: وهو يحتوى 93-95% من الكحول الإيثيلى. وهو يباع تحت اسم الكحول التجارى.

جـ- الجزء الأخير: (درجة الغليان 125- 140 ْم) أو الزيت الكحولى (Fusel oil). وهو يحتوى الماء والزيت الكحولى. الزيت الكحولى هو خليط من الآتى:

n-Proply, n-Butyl, n-Amyl, Iso-amyl and optically active amyl alcohols.

فى المصانع الحديثة تتم عملية التقطير والتنقية بالتقطير فى عملية واحدة.

مميزات خلط الجازولين بالكحول:

- نظراً لأن الكحول له رقم أوكتينى عالى (98) مقارنة بالجازولين (60-70)، فإن وجوده فى الجازولين يزيد من الرقم الأوكتينى. لذلك فإن الجازولين المخلوط بالكحول له صفات عدم الخبط الأفضل.
- لا يوجد انخفاض فى خرج الطاقة مع زيادة فى الاستهلاك.
- لا توجد صعوبة فى التحضير.

- الكحول قادر على امتصاص أى آثار للرطوبة التى يمكن أن تدخل فى نظام الجازولين.

عيوب خلط الجازولين بالكحول:

- القيمة الحرارية للكحول لكونها منخفضة وبالتالى تنخفض القيمة الحرارية للجازولين المخلوط بالكحول.
- الكحول يتأكسد بسهولة إلى الأحماض. لذلك يتوقع أن يسبب التآكل.
- نسبة التدفق للخليط تزداد إلى 1.56 ضعف تلك للجازولين النقى بتغيير حجم باثق المكربن (Carburettor jet) .
- نظراً لأن خليط الجازولين الكحول يحتاج إلى وقود أقل مقارنة بالجازولين النقى، فإن الهواء الداخل إلى الأسطوانات يلزم تنظيمه إما بتعديل مدخل الهواء أو بعمل اختناق.
- بسبب ارتفاع الجاذبية النوعية للخليط، فإن العوامة يجب وزنها إلى أسفل للمستوى الصحيح.
- أقل من 70°م، تبدأ مشاكل التحضير بسبب انخفاض ضغط البخار للكحول بما يستلزم تسخين المكربن.

الوقود الغروانى : (Colloidal fuels)

الوقود الغروانى هو أساساً عوالق من مسحوق الفحم فى زيت الوقود (Fuel oil) . مع زيادة نعومة حجم الحبيبات (لأقل من 70 ميكرون) فإنه يمكن عمل عالق مستقر 0 الوقود الغروانى (حيث نسبة الفحم إلى الزيت 40 : 60) يمكن حرقه بنجاح فى أفران الزيت ولكن الاعتبارات الاقتصادية تعيق استخدامه التجارى.

قريباً تم عمل عالق مستديم من الفحم فى الزيت فى المعمل وذلك بطحن حبيبات الفحم إلى حجم حبيبات حوالى واحد ميكرون بالإشعاع.

العالق يحتوى حتى 5% من الفحم حيث تم استخدامه بنجاح كوقود ديزل. النوع الجيد من الوقود الغروانى يتم تحضيره باستخدام مستخلصات الفحم (Extracts) بدلاً من الفحم الكلى. فى حالة نجاح اقتصاديات هذه العملية فإن الوقود الغروانى يمكن استخدامه على نطاق واسع. الاستخلاص بالمذيب يوفر نتيجة أفضل من الطحن، مميزات الوقود الغروانى هو كفاءته العالية، سهولة الاحتراق مقارنة بالفحم، وزيادة الكثافة مقارنة بالزيت. أساساً، فهذا يوفر وسائل تحويل الفحم إلى وقود سائل.

الفصل الخامس والعشرين(ب)

حفظ وتداول الوقود سوائل

Storage and handling of liquid fuels



خزان الحفظ : (Storage tank)

الوقود السائل حيث نقطة الوميض المنخفضة يتم حفظه فى خزانات مزودة بأسقف التى تطفو على سطح السائل بينما تلك ذات نقطة الوميض أعلا من درجة حرارة الغرفة (مثل الكيروسين، الديزل، السولار..الخ) يتم حفظها فى خزانات مزودة بأسقف مثبته ذات شكل قمعى.

زيت الوقود (المازوت) يتم حفظه فى خزان حفظ منشأ فوق الأرض عندما تزيد السعة عن 70000 لتر. فى حالة السعات الأقل، تكون خزانات الحفظ تحت سطح الأرض اقتصادية.

خزانات الحفظ عادة تصنع من ألواح الصلب المطاوع الملحومة بنسبة بين الارتفاع والقطر 1.5. الخزان العلوى يكون محمل على كتل خرسانية التى توفر التدرج لـ 1:50 نحو محابس الصرف. كل زيوت الوقود تحتوى على الماء الذى يرسب نحو قاع الخزان والذى يلزم إزالته خلال فتحة صرف. فى حالة وقود قار الفحم (مثل خام القار)، حيث الماء يكون أخف ويطفو على الوقود وتتم إزالته بتجهيزات الصرف. ماسورة المخرج يجب أن تكون موضوعة عند طرف الخزان العلوى (لا يقل عن 15 سم من القاع). التخلص من أى فراغ للهواء فوق الوقود يقلل من مخاطر الحريق والفقد بالبخر. ماسورة التنفيث (Vent) توضع عند أعلا نقطة لخزان الحفظ لتسهيل الملء بطرد الهواء وبخار الزيت خلال عملية ملء زيت الوقود. يجب أن تكون بقطر 5 سم ومزودة بمصفاة عند المخرج. ماسورة الملء بالزيت يمكن وضعها إما عند القمة أو عند قاع الخزان. عند الوضع في القمة، فإن الماسورة يجب أن تسقط نحو قاع الخزان لتجنب السقوط الحر للزيت من القمة على سطح الزيت أثناء ملء الخزان مسبباً توليد حرارة بالاحتكاك والصدمة. ماسورة الصرف الموجودة عند الطرف السفلى للقاع تستخدم أحيانا لإزالة المياه المتراكمة.

الوقود السائل يتم نقله من المنشآت الرئيسية إلى مستودعات التخزين ثم إلى المستهلكين إما بواسطة خطوط مواسير أو بواسطة شاحنات خزانات الوقود. خزانات الحفظ في محطة الملء تكون منشأة تحت سطح الأرض. يجب المحافظة على أدنى مسافة آمنة من المنشآت المحيطة عند إقامة خزان حفظ فوق سطح الأرض.

تسخين خزان الحفظ:

تسخين الوقود السائل فى خزان الحفظ يتم عادة بلفائف أنبوبية (Coils) حاملة للبخار عند الضغط المنخفض وهذه تسمى (Matheater)، حيث توضع إلى اسفل ما أمكن في الحوض حول المحيط وأسفل المأخذ. كذلك تستخدم سخانات الماء الساخن أو السخانات الكهربية وهذه تعتبر اقتصادية في حالة الخزانات الصغيرة. عادة العزل الحرارى لتلك الخزانات ليس ضرورياً. خطوط مواسير الزيت الساخنة يتم عزلها. درجة حرارة الوقود السائل في خزان الحفظ يجب المحافظة عليها ليكون لها لزوجة حوالى 1000 ثانية (ريدوود –1).

الطلمبات المستخدمة لضخ الزيت:

الطلمبات المستخدمة لضخ الزيت هى من ثلاثة أنواع:

- نوع القادوس أو الدلو (Bucket).
- الطلمبات الترددية.
- الطلمبات الدوارة الحلزونية.

فى حالة التشغيل بمحركات كهربية، يجب ضمان العزل الجيد لكل التوصيلات الكهربية مع عدم وجود وصلة مفككه. يجب تسجيل التيار الآمن للتحميل لمحرك كل طلمبة. زيادة لزوجة الزيت تعنى زيادة الحمل على المحرك وانخفاض كبير فى ضغط الزيت. لذلك فإن درجة حرارة الضخ الصحيحة للزيت هامة جداً.

التسخين المسبق للوقود السائل :

التسخين المسبق للوقود السائل الثقيل قبل الضخ وقبل الترزيز يجب أن يكون فقط حتى درجة الحرارة اللازمة لاعتبارات اللزوجة لسهولة الضخ وبدون زيادة الانخفاض فى الضغط. أفضل درجة حرارة تسخين مسبق يتم تحديدها من خلال عدة محاولات للمصنع المنتج. بهدف اقتصاديات طاقة التسخين فإنه يجب تجنب التسخين الزائد للزيت. يمكن استخدام مخطط درجة الحرارة/ اللزوجة للزيت للحصول على درجة حرارة التسخين المسبق الصحيحة.

العادى، موقد الزيت بضغط الهواء المنخفض يوصف لزوجة 100 ثانية ريدوود-1 عند طرف الموقد. طاقة التسخين المسبق تتوقف على معدل الزيت والارتفاع فى درجة الحرارة المطلوبة. يمكن التسخين المسبق للزيت إما كهربياً أو بالبخار وإن كان الأخير هو المفضل. طاقة سخان الزيت المسبق اللازمة لرفع درجة الحرارة 100°م موضح فى الجدول التالى (25/1):

تدفق الزيت، لتر/الساعة	إمكانية السخان، كيلوات	متطلبات البخار كجرام/الساعة
5	0.5	1
10	1	2
15	1.5	3
20	1.5	4
25	2	5
50	3.5	10
كل 50لتر/الساعة إضافى	يلزم إضافة 3.5 كيلوات	يلزم10كجرام/الساعة إضافية

نظام الإمداد بالوقود السائل:

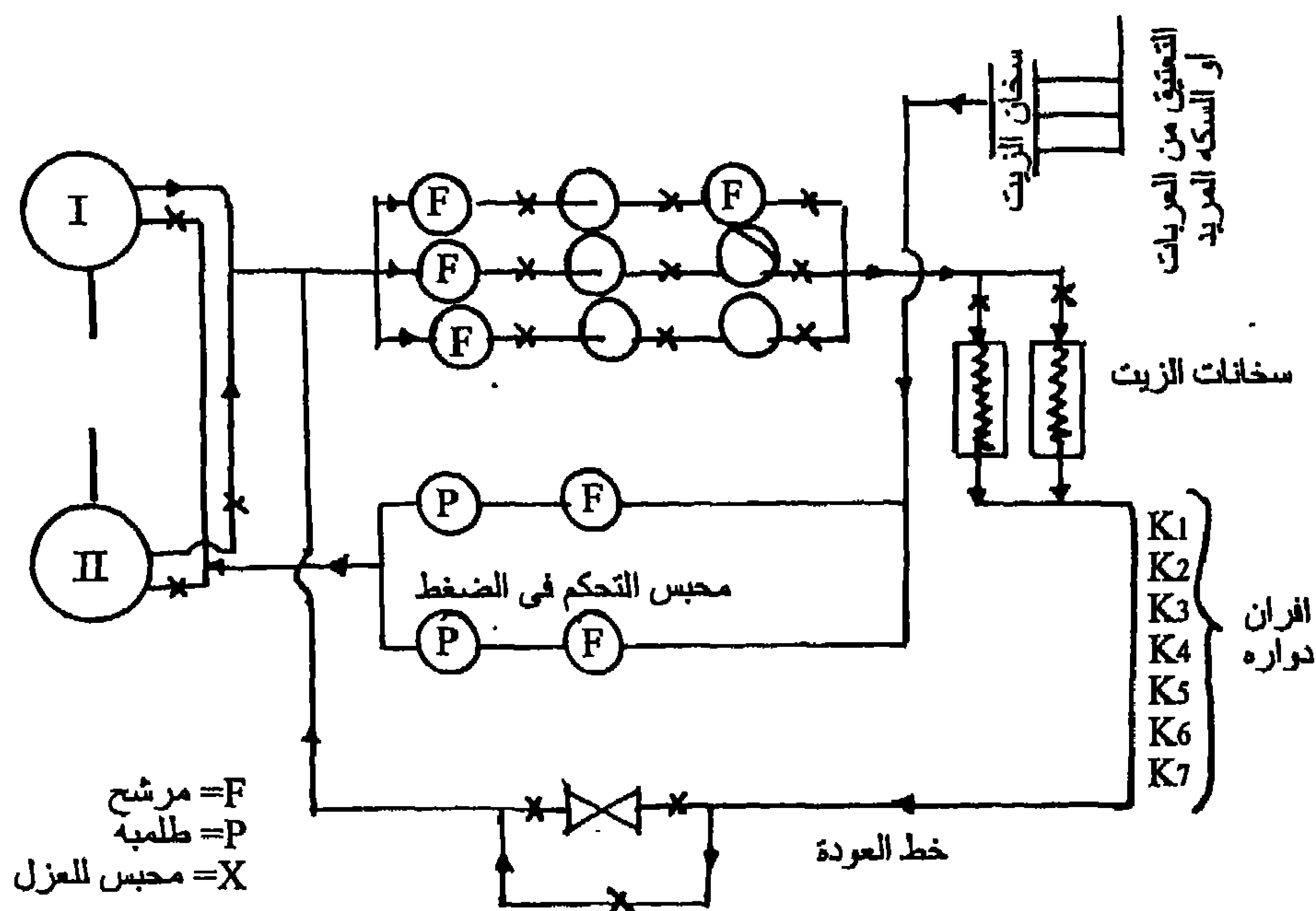
توجد طريقتين لإمداد الوقود لمواقد الأفران وهما نظام التغذية بالجاذبية ونظام توزيع رئيسى حلقى (Ring Main System). فى نظام الجاذبية (الذى يستخدم عندما يكون الاشتعال خلال موقد أو موقدين فقط)، إما حوض تغذية علوى أو حوض تغذية عند منسوب سطح الأرض مجهز بطلمبة وخطوط نقل الوقود نحو الموقد خلال خط تغذية وحيد.

فى حالة نظام التوزيع الرئيسى الحلقى فإنه يستخدم لزيوت الوقود الثقيلة والمتوسطة التى يتم حرقها فى عدد من المواقد التى تقوم بإمداد الوقود لفرن أو أكثر. هذا يؤمن أدنى فرق فى درجة الحرارة والضغط بين المواقد. طلمبات الزيت توضع قريباً من نقط الاستهلاك. نقل الزيت إلى مكان الاستهلاك يكون خلال مواسير سابقة التسخين. عادة يتم توفير استشفافى تتبع (Tracers) فى تلك المواسير. وهذه عبارة عن خطوط بخار بقطر صغير موضوعة على طول أجناب خط الزيت ثم تعزل بنفس حزمة العزل. لذلك فإن الفقد فى الاشعاع يكون عند أدناه ودرجات حرارة التسخين المسبق للزيت تظل عند المستوى المطلوب حتى إلى الموقد.

فى نظام التوزيع الرئيسى الحلقى للزيت، يتم تدوير الزيت خلال حلقة رئيسية حول الوحدة الصناعية بمعدل 2-3 ضعف الاستهلاك الحقيقى للمواقد. خطوط فرعية تغذى المواقد الفردية. كلاً جانبى السحب والصرف لطلمبة توصيل الزيت يكونا مزودين بمرشحات للزيت لحماية الطلمبة وكذلك فنية الموقد من الأوساخ. يوجد

تسخين مسبق للزيت فى الحلقة الرئيسية ولا يوجد تسخين منفصل مطلوب فى الخطوط الفرعية حيث يكون لها تتبعات البخار (Tracers). وفى المقابل، لا يتم تسخين فى الحلقة الرئيسية حيث يظل الزيت عند درجة حرارة الضخ فقط. الخطوط الفرعية نحو الأفران تكون فى تلك الحالة مزودة بسخانات صغيرة لتغذية المواقد بالزيت عند درجة حرارة الترزيز المطلوبة. وكذلك، فإن الزيوت عالية اللزوجة، نظم تداول الوقود تشتمل على خطوط مواسير مغلفة للبخار متحدة المركز، تسخين الطلمبات وتسخين المرشحات.

مخطط للنظام الرئيسى الحلقى باستخدام (زيت الفرن ذو المستوى المنخفض من الكبريت وشحنة التغذية العالية) للحرق فى سبعة أفران دوارة موضح فى الشكل رقم (80).



شكل (80) الحرق لتحميص الحجر الجيرى

طلمبات التفريغ:

النوع : حلزونية موجبة الإزاحة بغلاف من البخار.

الطاقة : 100 طن/الساعة

ضغط التفريغ: 5 كجرام/سم^2

التشغيل = 415 فولت، 3 فاز، 37 كيلوات عند 1480 لفة فى الدقيقة

طلمبة واحدة تعمل وواحدة احتياط.

عند ضخ 100 طن/الساعة عند 60– 70 °م، فإن أقصى هبوط فى الضغط يساوى صفر كجرام/سم^2.

طلمبات التغذية:

الطاقة 10 طن/الساعة

ضغط التفريغ = 40 كجرام/سم^2

التشغيل: 415 فولت، 3 فاز، 30 كيلوات عند 2940 لفة فى الدقيقة

طلمبة واحدة فى الاستخدام وواحده فى الاحتياط وواحدة فى الصيانة.

المرشح = رقم منخل 60 عند جانب السحب، رقم منخل 80 عند جانب التغذية.

خزان الحفظ:

خزان الزيت الأسطوانى الرأسى ذو سعة 1800 مترمكعب، كل خـزان يكـون مزود بلفائف البخار ومؤشر منسوب الزيت.

سخان الزيت:

سخان الزيت أثنين = عادى لخزانين حفظ

طاقة السخان = 10 طن/ الساعة لكل من 55 °م إلى 120 °م يـستخدم البخـار المحمص عند ضغط 10 كجرام/سم^2 ودرجة حرارة من 220 °م إلى 250 °م تستخدم للسخان (Mat Heater) والذى يسخن الزيت عند 60 °م فى الخزان.

الطلمبة تقوم بسحب الزيت من أى من الخزانين وتصرف فى خط السخانات إلـى الفرن. زيت الوقود يتم استلامه من سخانات الزيت عند 120 °م و 40 كجرام/سـم^2 ضغط. هنا يستخدم كذلك نفس البخار.

محبس التحكم فى الضغط المجهزة فى خط الرجوع يتحكم آلياً فى ضـغط تـسليم الزيت إلى المواقد فى الأفران.

كل المنشآت يجب أن تؤكد تنفيذ القيود البترولية التالية:

- خزان الحفظ يجب توصيله كهربياً بالأرض بطريقة مؤثرة بواسطة مـالا يقل عن أثنين وصلة منفصلة وغير متصلة موضوعين علـى النهايـات المتقابلة للخزان.

- كل منشأ بترولى يجب أن يحاط بجدار لا يقل ارتفاعه عن 2 متر.
- يتم كتابة طاقة التخزين ونقطة الوميض على جسم الخزان.
- مهمات مقاومة الحريق وإمكانية وفرة الرمال الجافة مع أدوات النقل المناسبة للقيام بعملية إطفاء الحريق البترولى فى حالة حدوته.
- الأرض الداخلية للمنشأ والمساحات المحيطة بخزان الحفظ يجب المحافظة على نظافتها وخلوها من كل المواد القابلة للاشتعال.

الباب الثالث

3

الوقود الغازى

الفصل السادس والعشرين
الميثان ، غاز الخشب، غاز الصرف الصحى
الغاز من تغويز الفحم

26

مقدمة :

الوقود الغاز هو ذلك الذى يحترق فى الحالة الغازية فى الهواء أو الأكسجين لإعطاء الحرارة للاستخدام فى القطاع المنزلى أو الصناعى. الملاحظ فى الوقود الغاز هو عدم وجود ملوثات معدنية، ثبات النوعية والملاءمه والكفاءة فى الاستخدام. على المستوى الصناعى فإن نظام تداول الغاز هو الأقل تكلفة من بين أنواع الوقود. بعض أنواع الوقود الغاز موضحة كالآتى:

أ- الميثان من الفحم.

ب- غاز الخشب Wood gas.

جـ- غاز الصرف الصحى.

د- غاز الروث.

هـ- الغاز من تغويز الفحم تحت سطح الأرض.

و- الغاز الطبيعى.

ز- غاز تسييل البترول.

ح- غاز التكرير.

ط- غاز الإنتاج.

ى- غاز الماء وغاز الماء المكربن.

ك- غاز الفرن اللافح.

ل- غاز فرن الكوك.

م- غاز المحول Convertor gas.

ن- غاز من عمليات تغويز الفحم.

ع- غاز الزيت من عمليات تغويز الزيت.

كذلك يوجد نوعين من وقود الغاز لهما أهمية كبيرة وهما الهيدروجين والأسيتلين، حيث لهم استخدامات كثيرة فى عمليات تقطيع المعادن وفى عمليات اللحام..الخ. الوقود الغاز يسمى الغاز الغنى (Rich gas) إذا كانت قيمته الحرارية تزيد عن 4000 كيلو كالورى/Nm^3 ويسمى الغاز الضعيف (Lean Gas) فى حالة القيمة الحرارية أقل من 1500 كيلو كالورى/Nm^3.

غازات الهيدروكاربون وغاز الفحم هما مثاليان للغاز الغنى بينما غاز الفرن اللافح وغاز الإنتاج هما مثال للغاز الضعيف.

القيمة الحرارية ليست المعيار الكافى للتقسيم التقنى للوقود الغاز. مخرجات موقد الوقود الحرارية تعتمد على مؤشر ووبى (Wobbe Index)، والذى يعرف بالقيمة الحرارية/ الجاذبية النوعية. هذا المؤشر هو مجموعة ذات أبعاد ووحدات تعتمد على القيمة الحرارية. سرعة الاحتراق للوقود الغاز تعتمد على سرعة اللهب. الغازات الغنية بالهيدروكربونات لها مؤشر ووبى أعلا من 8500 (مثل الغاز الطبيعى = 9000-13500، غاز البترول المسال = 18000 - 22000).

نظام التقسيم للغاز طبقاً لمؤشر ووبى كما فى الجدول التالى.

جدول (26/1) جدول التقسيم لنوعية الوقود الغاز طبقاً لمؤشر ووبى.

مجموعة الغاز	مؤشر ووبى (القيمة الحرارية-كيلو كالورى/N_3م)
1	–
2	–
3	380 ± 7650
4	285 ± 6970
5	285 ± 6400
6	240 ± 5870
7	285 ± 5350

كل مجموعة تغطى مجال من نوعيات الغاز الذى يمكن أن يتبادلا لتطبيقات تسخين معين مع أدنى حيود من معدل الحيود التصميمى للتطبيق.

وقود الغاز الغنى يتم تقسيمه على أساس سرعة التوهج (Flame speed) (Weaver flame speed factor) أى معامل سرعة توهج الحباك – الخياط، الذى يقدر على مقياس افتراضى حيث استهلاك الهيدروجين له معامل 100 افتراضى.

الثلاث مجموعات من الغازات المبنى على معامل سرعة توهج لهب الحباك هى:

- الغازات ذات سرعة التوهج العالية.
- القيمة الحرارية = 4000 – 5000 كيلو كالورى/المتر المكعب N
- معامل سرعة التوهج = 32 – 45
- الغازات ذات سرعة التوهج المنخفضة.
- القيمة الحرارية = 7500 – 1000 كيلو كالورى/متر مكعب N
- معامل سرعة التوهج = 12 – 25
- الغازات من النوع المتوسط.
- القيمة الحرارية = 5000 – 7500 كيلو كالورى/متر مكعب N
- معامل سرعة التوهج = 25-32

الغازات الخاملة (N_2 , CO_2) و CO تخفض سرعة التوهج ومؤشر ووبـــى بينمـــا وجود الهيدروجين فى وقود الغاز يفعل العكس. الهيدروكربونات تقلل سرعة التـــوهج ولكن ترفع مؤشر ووبى.

جدول (26/2) مكونات وخواص بعض أنواع وقود الغاز المصنع

المكونات (الحجم%) والخواص	غاز الإنتاج				غاز الماء		غاز لورجى من الفحم البيتومينى		غاز فرن الكوك	غاز الفرن العالى (اللافح)·	باستخدام Segas/onia-gegi gas		
	نفحة هواء مع	خليط (هواء+ بخار) لافح مع									زيت الوقود	غاز الزيت	النافتا
		فحم	كوك	أنثراثيت	أزرق	مكربن	خام	منقى					
CO_2	1	4	5	6	4.7	5.6	28	0.8	2	11	9.2	5.8	3
غير مشبع CnH_{2n}	-	0.4	-	-	-	7.0	0.2	0.2	2.6	-	6.6	4.2	5.1
O_2	-	-	-	-	-	0.4	-	-	0.4	-	0.5	0.4	0.8
CO	33.5	29	29	26	41	30.5	22.4	31.5	2.0	27.0	14.8	8.3	15.1
H_2	1.5	12	11	17	49	37	38	53.3	54	2	49.1	50.3	57.6
CH_4	-	2.6	0.5	1.2	0.8	14	10.9	13.4	28	-	15.6	16.2	14.7
N_2	64	52	54.5	49.8	4.5	5.5	0.5	0.8	5.6	60	4.2	4.8	3.7
القيمة الحرارية الكلية كيلوكالورى/كجرام	1060	1550	1260	1420	2800	4770	-	3900	5020	520	4780	4700	4680
الجاذبية النوعية	0.89	0.87	0.9	0.85	0.55	0.63	-	0.48	0.38	1.01	0.56	0.52	0.4
متطلبات الهواء النظرية م3/م3	-	0.87	1.0	-	2.22	4.27	-	-	4.57	0.69	-	-	-

مثال :

احسب مؤشر ووبى (Wobbe index) للغاز الطبيعى الذى يحتوى على 89% CH_4، 8% C_2H_6 ، 2% C_3H_8 ، 1% C_4H_{10} بالحجم. القيمة الحرارية (كيلو كالورى/متر مكعب N) للمكونات هى كالآتى:

CH_4 = 9500، C_2H_6 = 16644، C_3H_8 = 23688، C_4H_{10} = 30714

الحل :

مؤشر ووبى = القيمة الحرارية $\sqrt{\text{الجاذبية النوعية}}$

القيمة الحرارية الكلية للغاز الطبيعى =

$$= 0.01 \times 30714 + 0.02 \times 23688 + 0.08 \times 16644 + 0.8 \times 9500$$

= 10571 كيلو كالورى/متر مكعب N

الآن : متوسط الوزن الجزيئى للغازالطبيعى =

$$29 = 58 \times 0.01 + 44 \times 0.02 + 30 \times 0.08 + 16 \times 0.89$$

لذلك، الجاذبية النوعية للغاز الطبيعى (عندما يكون الهواء = 1) =

0.62 = 29/18

عندئذ مؤشر ووبى للغاز الطبيعى = $\dfrac{\text{القيمة الجرارية}}{\sqrt{\text{الجاذبية النوعية}}} = \dfrac{10571}{\sqrt{0.62}}$

= 13350 كيلو كالورى/متر مكعب N

وصف الوقود الغاز:

1- ميثان، غاز الخشب، غاز الروث وغاز الصرف الصحى:

أ- غاز الميثان من مناجم الفحم:

غاز الميثان يكون مصاحباً للفحم فى المناجم حيث يمتص (الفحم) الميثان المتكون أثناء عملية التفحم. وعند استخراج الفحم، فإن الغاز يتم طرده من الفحم (Desorbed)، بالتدريج، ويجب إزالته بالتهوية المناسبة تجنباً لحدوث تكوين خليط مّن الغاز والهواء القابل للإنفجار. وهو مصدر للانفجار الخطير فى المناجم الغازية وهذا الغاز عادة يسمى خزان النار (Fire Damp).

يمكن استعادة الغاز الغنى بالميثان من مناجم الفحم خلال نظام الثقوب فى الأرض (Bore Holes) ويمكن استخدامه كوقود. غاز المناجم الغنى بالميثان تم استعادته فى

المملكة المتحدة، فرنسا، ألمانيا ولكن عملية الاستعادة لم يتم تطويرها على نطاق واسع وذلك بسبب وفرة الغاز الطبيعى.

مكونات غاز الميثان من مناجم الفحم يكون متغيراً ولكنه ذو محتوى مرتفع مـن الميثان كالآتى:

CH_4 = 93-99%، C_2H_6 = صفر – 3%، CO_2 = صـفر – 4% ، N_2 = 2- 6%.

الهيدروجين والغازات النادرة توجد بآثار قليلة 0 هذا الغاز لا تتم اسـتعادته فـى كثير من مناجم الفحم، حيث أنه مصدر كبير للحريق تحت القشرة الأرضية.

ب- غاز الخشب : (Wood gas)

يتم الحصول على غاز الخشب إما بحرق الخشب فى معوجات معدنية أو بتغـويز الخشب (Gasification). وهو غاز ذو قيمة حرارية متوسطة وليس له أهمية تجاريـة كبيرة. إنتاجيه ومكونات غاز الخشب المنتج بكربنة الخشب كالآتى:

جدول (26/3) مكونات وخواص غاز الخشب:

المكونات والخواص	درجة حرارة الكربنة 5م	
	درجة حرارة منخفضة أقل من 400°م	درجة حرارة كربنة عالية أكبر من 1000°م
إنتاجية الغاز م^3/طن خشب جاف	125	550
القيمة الحراية كالورى/كجرام	3320	3280
الجاذبية النوعية (الهواء=1)	0.68	0.5
المكونات (جاف %)		
CO_2	30	20
CnHm	4	2
CO	25	25
CH_4	14	12
H_2	20	36
N_2	7	6

غاز الخشب يتم إنتاجة كذلك بتغويز جذوع الأشـجار، نـشارة الخـشب..الـخ، فىبعض البلاد مثل طريقة توليد غاز الإنتاج (Producer gas) من الفحم. إنتاجية الغاز من عملية تغويز الخشب هى 194 متر مكعب (N)/الطن من الخشب الجاف. الكحول الميثيلى الخام يتم كذلك استعادته (0.5% من الخشب الجاف) فـى عمليـة التغـويز. مكونات غاز الخشب التقليدية المنتج بواسطة عملية التغويز هى:

CO_2 = 6%، CO = 29%، CH_4 = 2.5%، CnHm = 0.7%، H_2 = 14.5%، O_2 = 0.3%، N_2 = 47%.

القيمة الحرارية = 1660 كيلو كالورى/ م^3 (N)، الجاذبية النوعية = 0.85 (الهواء = 1).

حوالى 50% من غاز الخشب يتم استهلاكه فى وحدة إنتاج الغاز والباقى 50% يكون متاحاً للاستخدامات الأخرى.

غاز الروث : (Gobar gas)

غاز الروث يتم الحصول عليه بتخمر الروث فى معزل عن الهواء. فى وحدة غاز الروث يتم إدخال الروث فى شكل مستحلب فى بئر مبطن بالطوب (بعمق 3.7 متر وقطر 1.7 متر) والذى يسمى بئر التخمير. يتم وضع وعاء أسطوانى مقلوب (Inverted Drum) بقطر حوالى 1.5 متر وارتفاع 1.2 متر فوق بئر التخمر المحكم ضد تسرب الهواء. وهذا يعمل كحاجز لحفظ الغاز ويمكن أن يرتفع ويهبط بمساعدة بكرات شكل رقم (81).

شكل رقم (81) وحدة انتاج الغاز بالتخمر

يبدأ تخمر الغاز بعد حوالى أسبوع. مع بداية تجمع الغاز فى الغطاء الأسطوانى المقلوب، فإن هذا الغطاء يبدأ فى الارتفاع والطفو. يتم أخذ الغاز من المخرج المعد عند القمة للأسطوانة المقلوبة. وهو خالى من الرطوبة المكثفة ويستخدم كوقود منزلى. الردغة المستهلكة يتم صرفها من خلال التدفق العلوى من قمة البئر. يتم سحبها واستخراجها كسماد ذو قيمة سماديه عالية.

مكونات غاز الروث هو كالآتى:

الميثان = 60%، CO_2 = 30%

H_2 = 10%، القيمة الحرارية = 5400 كيلو كالورى/م^3 (N).

يستخدم كوقود منزلى خاصة فى القرى الريفية حيث يتوفر روث البهائم. يلزم 45 كجرام من الروث فى اليوم لإنتاج 2.8 متر مكعب من الغاز والذى يكون كافياً لاستهلاك أسرة. وهو يستخدم كذلك فى الإضاءة المنزلية وتشغيل الطلمبات الصغيرة.

غاز الصرف الصحى : (Sewage gas)

غاز الصرف الصحى يتم إنتاجه عند صرف مخلفات الصرف الصحى بطريقة التحلل اللاهوائى للمخلفات العضوية (بالبكتريا المناسبة). غاز الصرف الصحى هو غاز غنى بالميثان والذى يمكن استخدامه كغاز المدينة. مكونات وخواص غاز الصرف الصحى كالآتى:

CH_4 = 58.5 – 76.5%

CO_2 = 30 – 41%

N_2 = صفر – 4.5 %

H_2S = 0.1 %

إنتاجية الغاز = 8 – 30 لتر لكل فرد فى اليوم.

ارتفاع نسبة H_2S فى غاز الصرف الصحى يمثل صعوبة عند الاستخدام فى محركات الغاز أو الغلايات بدون تنقية.

غازات تشبه غاز الصرف الصحى يتم إنتاجها بتخمر المخلفات الزراعية النباتية (الكربونية) فى الظروف اللاهوائية. المخلفات المتبقية بعد تخمر الصرف الصحى أو المخلفات الزراعية تعتبر سماد طبيعى جيد.

الغاز من تغويز الفحم تحت سطح الأرض :

Gas From Underground Gasification Of Coal

الفحم فى المناجم تحت سطح الأرض يمكن تغويزه فى الموقع بدون استخراج الفحم (Mining)، والغاز المنتج يسمى غاز الفحم من التغويز تحت سطح الأرض. مكونات وخواص غاز الفحم المنتج بهذه الطريقة كالآتى:

CO - 10.7% ، H_2 - 8.4% ، CH_4 - 1.8%

N_2 - 67.4% ، CO_2 - 10.5% ، O_2 - 0.9%

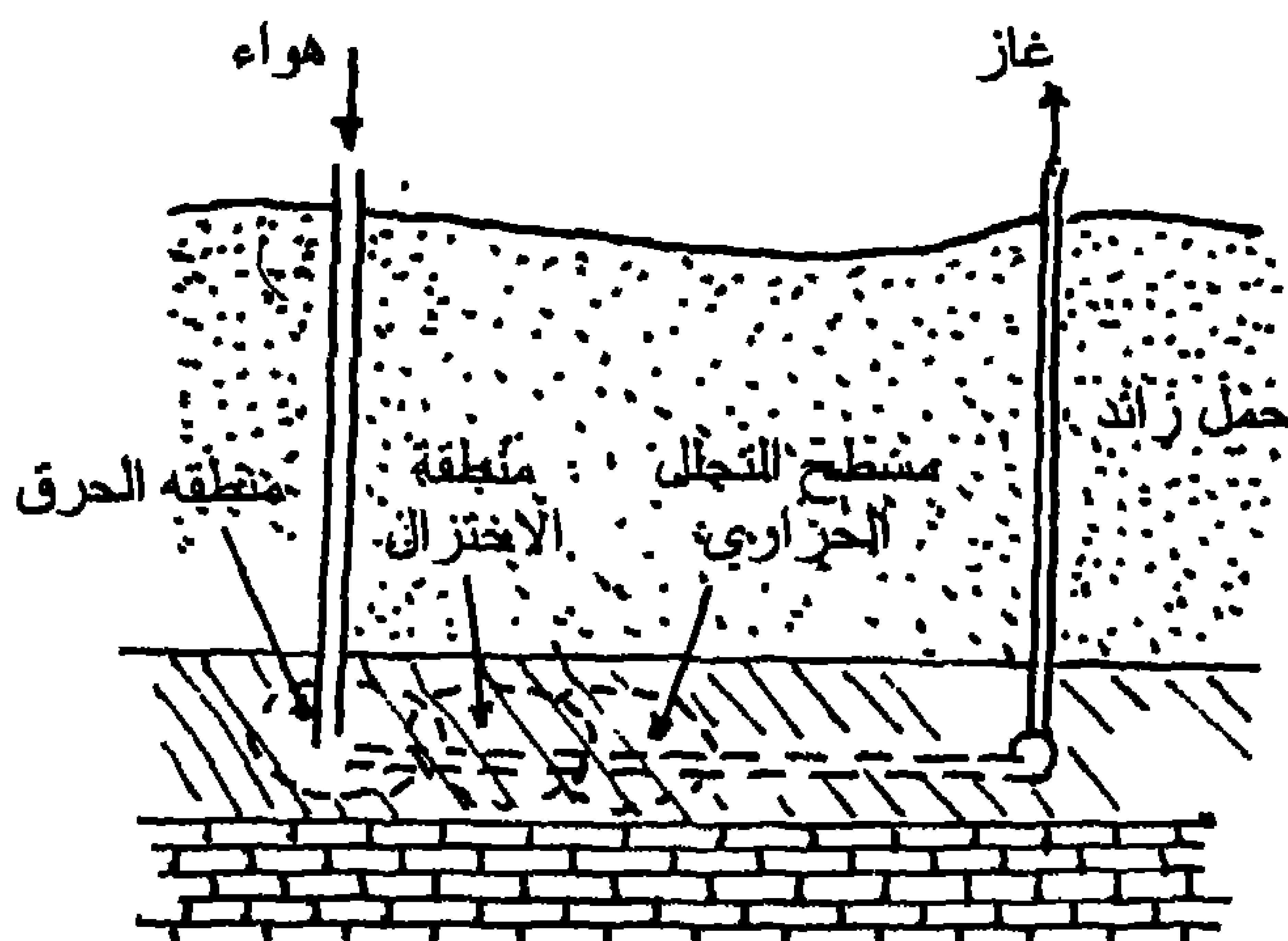
$CmHn$ - 0.3%

القيمة الحرارية = 820 كيلو كالورى/م^3 (N) (جاف)

الجاذبية النوعية = 0.95 (الهواء = 1)

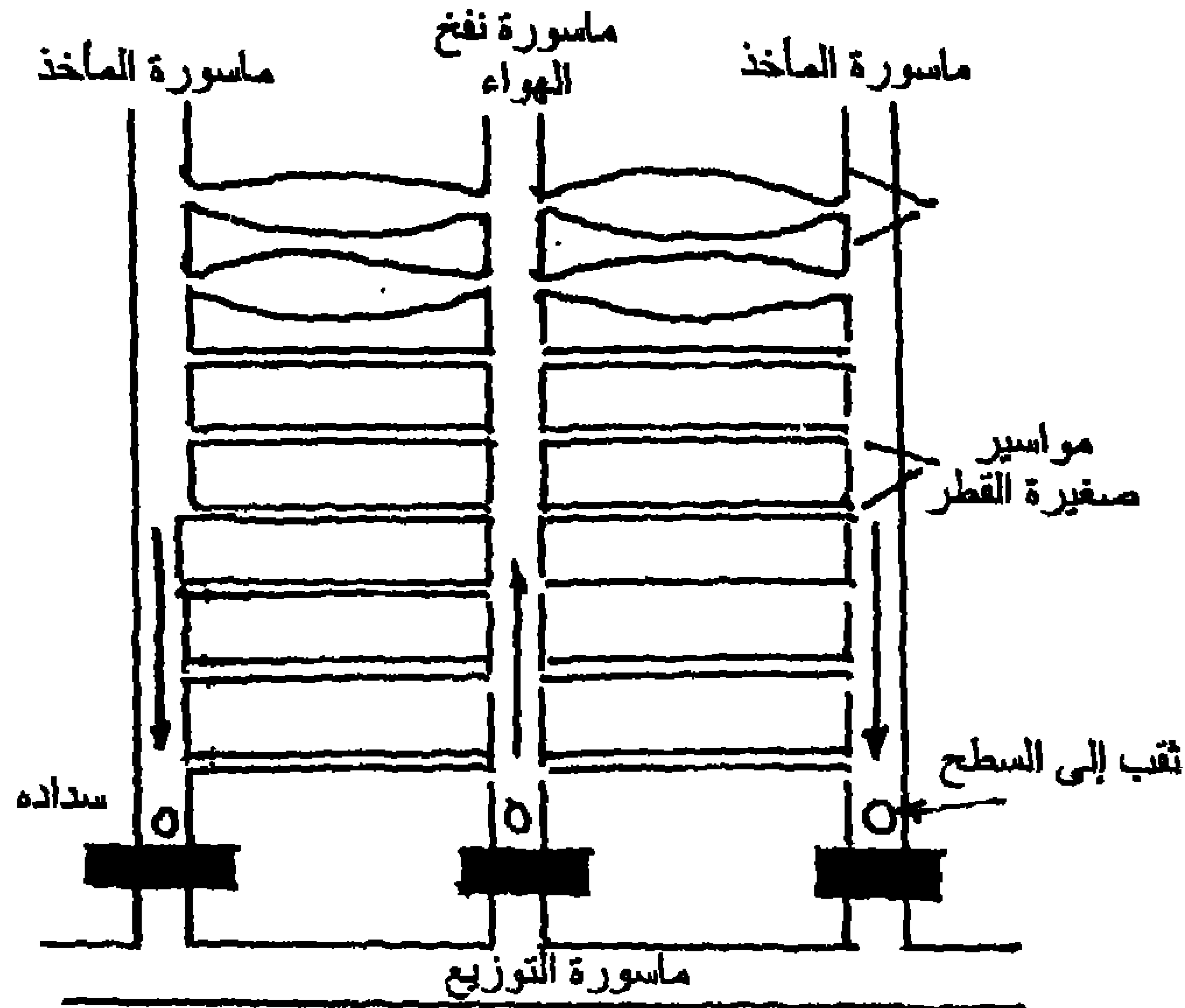
يوجد فى الاتحاد السوفيتى سابقاً بعض منشآت الإنتاج للغاز بهذه الطريقة وذلك لتوليد الطاقة الكهربية. المناسب هو الفحم البيتومينى ودون البيتومينى والفحم البنى الناضج، حيث تلك الرواسب يتم تغويزها تحت سطح الأرض باستخدام الهواء والأكسجين كمجال تغويز (Gasfiying medium).

يتم عمل ثقوب (Boreholes) عميقة عمودية جنباً إلى جنب فى الأرض (حيث توجد رواسب الفحم) وذلك للإمداد بمجال التغويز (الهواء/ الأكسجين)، ويأخذ وقود الغاز المنتج. يتم عمل توصيل تحت الأرض ما بين المدخل (مجال التغويز) ومخرج الغاز المنتج شكل رقم (82).



شكل رقم (82) طريقة التغويز تحت الأرض

فى نظام البئر العمودى (Shaft)، يتم عمل سراديب (Galleries) متوازية خلال طبقة الفحم ثم توصيلها بعمل ثقوب رأسية خلال طبقة الفحم. يتم إشعال الثقوب الرأسية بالتتالى أو فى مجموعات صغيرة. يتم تمرير الهواء خلال أحد الثقوب والغاز المنتج من الآخر شكل رقم (83).



شكل رقم (83) التغويز تحت الأرض للفحم

التغويز تحت الأرض للفحم يوفر عدم الحاجة إلى استخراجه ويسهل من استخدام عروق الفحم مع ترك الفحم فى المنجم.

الغاز المنتج يستخدم كوقود وفى صناعة الغاز للأمونيا، الميثانول، الوقود السائل.

ولكن التغويز تحت الأرض للفحم ليس واسع الانتشار حالياً ولكن فى المستقبل يمكن أن يصبح منافساً مع زيادة تكاليف الاستخراج وتغويز الفحم بالطرق الأخرى.

الفصل السابع والعشرين

الغاز الطبيعى، الغاز البترولى المسال، وغازات التكرير

Natural gas, Liquified petroleum gas and refinery gases

27

1ـ الغاز الطبيعى :

الغاز الطبيعى هو خليط من الهيدروكربونات البارافينية، الذى فيه غاز الميثان هو المكون الرئيسى. يوجد الغاز الطبيعى فى حقول الغاز تحت سطح الأرض (وعلى عمق يصل إلى 15000 قدم من سطح الأرض) وكذلك يكون مصاحباً مع خام البترول فى حقول البترول (على عمق 7500 قدم من سطح الأرض). بعد استخراجه من الآبار فإن الغاز الطبيعى تتم معالجته لإزالة المواد الصلبة. ثم تتم المعالجة لاستعادة الجازولين والغاز الطبيعى المسال. عندما يحتوى الغاز الطبيعى على مكثفات قليلة جداً التى يمكن استعادتها (أقل من 15 جرام/المتر المكعب) فإنه يعرف بالغاز الطبيعى الجاف، ويسمى الغاز الطبيعى الرطب إذا كان المكثف الذى يمكن استعادته يزيد عن 50 جرام/ المتر المكعب. هذا المكثف يتم استعادته ويسمى الجازولين الطبيعى الذى يستخدم فى الخلط مع جازولين المحركات. المكثفات (الجازولين الطبيعى) الذى تتم استعادته من الغاز يتم بالضغط والتبريد أو بالامصاص على مادة مسامية صلبة.

مكونات وخواص الغاز الطبيعى طبقاً للجدول التالى (27/1)

المعايير	الغاز الجاف الخالى من الكبريت	الغاز الرطب الخالى من الكبريت
المكونات (الحجم %)		
CH_4	96.91	77.22
C_2H_6	1.33	11.18
C_3H_8	0.19	5.83
C_4H_{10}	0.05	2.34
C_5H_{12}	0.02	1.18
CO_2	0.82	0.8
N_2	0.68	1.39
القيمة الحرارية الكلية، كيلو كالورى/م3 (جاف)	9000	1200
الجاذبية النوعية (الهواء =1)	0.574	0.74

الغاز الطبيعى يحتوى على كميات كبيرة من CO, N_2 زائد الهيليوم. كذلك أحياناً يوجد H_2S فى الغاز والذى تتم استعادته فى شكل عنصر الكبريت. الغاز الطبيعى الخالى من H_2S يسمى الغاز الحلو.

الغاز الطبيعى يستخدم فى الطهى، وفى أفران عملية التسخين المنزلى والصناعى وفى الغلايات. وهو يستخدم كذلك فى إنتاج الأسمدة وكمصدر للكربون والهيدروجين فى الصناعات الكيميائية.

يتم توصيل الغاز الطبيعى إلى المستهلك بواسطة شبكة من خطوط المواسير (ذات قطر من 0.5 إلى 0.6 متر) من حقل البترول (بعد المعالجة) عند ضغط من 15 – 30 كيلو جرام/سم^2. فى الجو البارد يجب تجفيف الغاز لتجنب انسداد خطوط المواسير بسبب تكون بللورات التميؤ لكل من الميثان، الإيثان، البروبين، أيزوبيوتين والتى تكون مواد صلبة ثابتة عند درجة حرارة أقل من 19°م.

فى الولايات المتحدة يستخدم الغاز الطبيعى على نطاق واسع فى التدفئة المنزلية، وطهى الطعام، حيث شبكة الغاز الكبيرة جعلته متاح فى كل منزل.

ملحق (ب) بيانات عن تكوين وتقنيات الغاز الطبيعى.

2ـ غاز البترول المسال: (Liquified Petroleum gs)

غاز البترول المسال هو أساساً خليط من البروبين والبيوتين (Propand and Butane) يستخدم أساساً كغاز للطهى فى الأفران المنزلية وكذلك فى التسخين الصناعى فى الأفران (مثل أفران التسخين للتلدين Annealing).C_3 (البروبين ..الخ)، C_4 (البيوتين ..الخ) هم من الهيدروكربونات التى من السهل تسييلها عند درجة حرارة الغرفة مع استخدام القليل جداً من الضغط. لذلك فإن كلاً من البروبين والبيوتين يتم تسييله وتخزينه ونقله فى أسطوانات خفيفه. عموماً يتم استخدام خليط من 80% بيوتين (Butane)، 20% بروبين (Propane) لملء أسطوانات غاز البترول المسال (وكذلك يسمى الغاز المعبأ). يتم تحضير غاز البترول المسال من الغاز الطبيعى الرطب ومن غازات التكرير. حتى أن البيوتين والبروبين النقى يتم كذلك تسييلهم واستخدامهما كوقود. غاز البترول المسال له قيمة حرارية مرتفعة، وجاذبية نوعية عالية، وله متطلبات هواء عالية وسرعات لهب منخفضة. غاز البترول المسال ليس له رائحة، لذلك فإنه يتم إضافات مواد ذات رائحة مثل الكحولات الكبريتية (Mercaptans) أو السلفيدات (Sulphides) لسهولة اكتشاف تسربه من الأسطوانات حيث الرائحة المنفردة

لتلك الإضافات. أخف درجة من غاز البترول المسال التجارى تحتوى على 90% بروبين، 10% بيوتين.

غاز البترول المسال هو وقود منزلى محبب نظراً لحقيقة احتوائه على تركيزات كبيرة من الطاقة الحرارية فى أسطوانة صغيرة محمولة. كما أنه وقود مفضل فى التسخين الصناعى حيث لا يوجد وقود بديل.

خواص غاز البترول المسال موضحة فى الجدول التالى:

جدول (27/2) خواص غاز البترول المسال

النوع	ضغط السيولة عند درجة حرارة الغرفة	القيمة الحرارية الكلية كيلو كالورى/م3 جاف	الجاذبية النوعية (الهواء =1)	حدود قابلية الالتهاب فى الهواء	متطلبات الهواء النظرية م3/م3	نسبة الكبريت %
بيوتين نقى	3	30680	2	8.5–1.9	30.94	0.02
بروبين نقى	10	23670	1.52	9.5–2.2	23.8	0.02

كذلك يستخدم البروبين والبيوتين لإثراء الغازات ذات القيمة الحرارية المنخفضة فى إمدادات غاز المدينة حتى حدود الجاذبية النوعية المسموح بها. كذلك فإنه يتم تخفيف البيوتين بالهواء للحصول على الوقود المناسب ذو معدل انطلاق الحرارة المحكم. خليط من 20% بيوتين ، 80% هواء له قيمة حرارية 6136 كيلو كالورى/المتر المكعب وهو خارج حدود القابلية للالتهاب للبيوتين فى الهواء. فى الحقيقة فإن غاز البترول المسال المستخدم فى التسخين المنزلى يتم تخفيفه بإضافة النيتروجين الخامل أو الهواء المخفض قيمته الحرارية العالية بهدف الحصول على معدل انطلاق حرارة محكم فى الأفران المنزلية التى لا تتطلب درجة حرارة عالية. كمية الهواء/ الغاز الخامل المضاف بحيث تكون خارج حدود القابلية للالتهاب لغاز البترول المسال والتى هى حوالى 2–9% غاز البترول المسال فى خليط من غاز البترول المسال والهواء.

كذلك يستخدم البروبين والبيوتين فى إنتاج البتروكيماويات. نظراً لأن غاز البترول المسال أثقل من الهواء فإنه يرسب إلى أسفل عند تسربه من الأسطوانة. فى بعض الحالات يتم كذلك تسييل الغاز الطبيعى الغنى بالميثان ويباع كغاز معبأ فى أسطوانات. فى تلك الحالة فإنه يسمى الغاز الطبيعى المسال.

غازات التكرير (Refinery gases)

الغازات المنتجة أثناء التقطير، التكسير وعمليات التصنيع الأخرى للبترول وأجزاؤه التى تحتوى البارافينات (مثل الميثان، الإيثان، البروبين، البيوتين)، الأليفنز Olefins) (مثل، Ethylene , Propene)، كبريتيد الهيدروجين والهيدروجين تسمى غازات التكرير. مجال المكونات فى هذه الغازات كالأتى:

Propene + Propane	= 40 – 55%
Butene + Butane	= 4p to 30%
Ethylene + Ethane	= 8 -12%
Methane	= 8 – 12%
Hydrogen	= 6-8%
H_2S	= 6 – 8%

القيمة الحرارية كيلو كالورى/م^3 = 20500

الجاذبية النوعية (الهواء = 1) = 1.35

عادة، C_3 , C_4 من الهيدروكربونات (مثل Propane, Butene, butane, propene) يتم فصلها من غازات التكرير بالتسييل والبيع فى شكل غاز مسال معبأ. بالمثل يتم استعادة الكبريت من كبريتيد الهيدروجين. يستخدم الهيدروجين والهيدروكربونات الاعلا فى تصنيع الكيماويات، الأسمدة والبلاستك، وهذه يمكن استخدامها لإثراء غاز الاستصباح كذلك (town gas). الفائض من هذا الغاز بعد الاستخدامات السابقة يتم حرقه فى الهواء.

الفصل الثامن والعشرين
الغاز المنتج (غاز المولدات) وغاز الماء
Producer gas and water gas

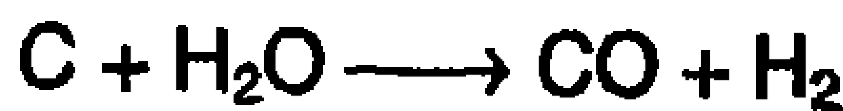
28

1ـ الغاز المنتج :

الغاز المنتج يشتمل غالباً على CO , H_2 وينتج فى فرن يسمى المنتج (Producer) وذلك بنفخ الهواء أو خليط من الهواء والبخار خلال طبقة ساخنة من الوقود الصلب (الفحم/ الكوك).

فى منتج الغاز البسيط يتم نفخ الهواء الجاف خلال طبقة من الفحم/ الكوك بالعمق الكافى وعند درجة حرارة عالية، الغاز المنتج يتكون من CO ,N_2 بنسبة 1:2 بالحجم، مع قليل من CO_2 , H_2. فى حالة استخدام الفحم فى ظروف مشابهة، فإن الغاز يحتوى على هيدروجين إضافى والميثان المنبثق من المادة المتطايرة للفحم. تم تطوير طريقة الإنتاج السابقة حيث أن الارتفاع العالى لدرجة حرارة طبقة الوقود والكثير من الحرارة الكامنة فى الوقود تترك الغاز المنتج فى شكل حرارة ملموسة للغاز. سلبية أخرى، هى أنه بسبب درجة الحرارة فإن الرماد يمكن أن ينصهر وحدوث تكوين للحبيبات (Clinker).

طريقة أخرى كانت قد تم تطويرها بإضافة البخار إلى اللفحة (Plast) لزيادة الكفاءة الحرارية وتلطيف درجة حرارة طبقة الوقود بتوليد غاز احتراق إضافى بتفاعل البخار مع الكربون طبقاً للآتى:



$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

والذى يحدث مع امتصاص حرارة.

الغاز المنتج الذى يتم إنتاجه إما من الفحم أو الكوك، تحت ظروف التشغيل العادية له المكونات (بالحجم %) خلال المجال الآتى:

CO_2 = 4-6% ، CO = 20-30% ، H_2 = 11-20%

CH_4 = صفر - 3% ، N_2 = 46-55%

القيمة الحرارية = 1250 – 1550 كيلو كالورى/م^3

الجاذبية النوعية = 0.85 – 0.9

متطلبات الهواء = 1 – 1.3 م^3/م^3

كذلك فإن الغاز المنتج يمكن أن يحتوى على البخار، أبخرة القار، مركب الكبريت، NH_3 بكمية قليلة.

الأنواع الشائعة للغاز المنتج هى الغرف الأسطوانية الرأسية حيث يتم تغذيتها المستمرة بالوقود من القمة. يتم نفخ الهواء خلال مصبعة حديدية عند القاع، وخروج الغاز يكون من أعلا.

الرماد والحبيبات يتم صرفهما عند الشبكة الحديدية. الغرفة يمكن أن تكون مبطنة بالطوب الحرارى، أو يمكن أن يكون لها غلاف محيطى للماء الذى فيه يتم رفع البخار لإضافته إلى اللافح (Blast).

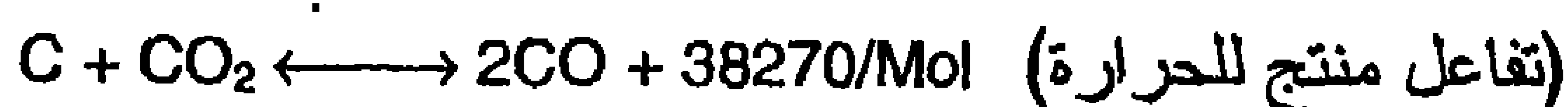
التفاعلات فى منتج الغاز:

التفاعلات الكيميائية الرئيسية فى وحدة تصنيع غاز الإنتاج باستخدام الفحم/ الكوك كوقود واللافح الرطب (الهواء + البخار) للتغويز هى كالآتى:

تفاعل الهواء – الكربون :



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 - 97000 \text{ Kcal/Mol}$$ (تفاعل ماص للحرارة)

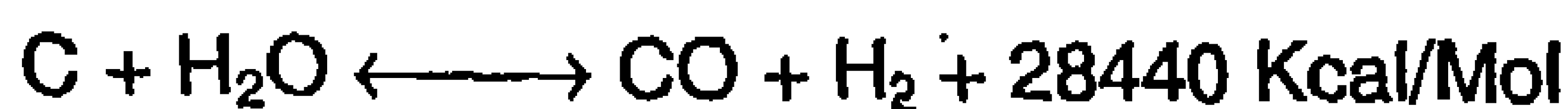


$$C + CO_2 \longleftrightarrow 2CO + 38270/\text{Mol}$$ (تفاعل منتج للحرارة)

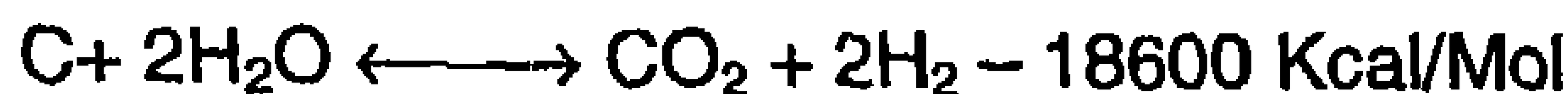


$$2C + O_2 \longleftrightarrow 2\,CO - 58730 \text{ Kcal/Mol}$$

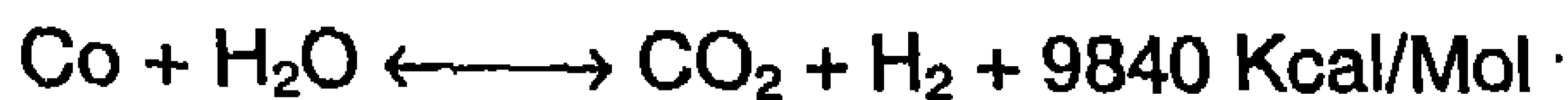
تفاعل البخار – الكربون :



$$C + H_2O \longleftrightarrow CO + H_2 + 28440 \text{ Kcal/Mol}$$

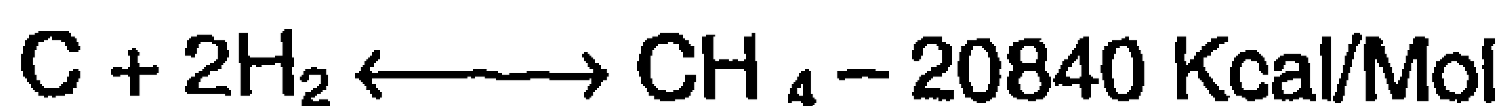


$$C + 2H_2O \longleftrightarrow CO_2 + 2H_2 - 18600 \text{ Kcal/Mol}$$



$$Co + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2 + 9840 \text{ Kcal/Mol}$$

تفاعل تكوين الميثان (Methanation reaction)



$$C + 2H_2 \longleftrightarrow CH_4 - 20840 \text{ Kcal/Mol}$$

عملية الغاز المنتج تكون مفضلة بواسطة درجة الحرارة العالية لطبقة الوقود، الوقت اللازم لالتصاق اللافح مع الوقود (أى طبقة وقود سميكة) ووقود نشط.

غاز المنتج بنفخ الهواء الجاف هو خليط ثلثه من CO والثلثين مـن النيتـروجين، قيمته الحرارية وكفاءة الغاز البارد قليلة. كل تلك العيوب تزال باستخدام لافح رطـب أى بإضافة البخار إلى الهواء اللافح. مميزات استخدام اللافح الرطب هى:

- زيادة المكونات الكلية للمواد القابلة للاحتراق $(CH_4 + H_2 + CO)$ وانخفاض المحتوى من المواد الخاملة $(N_2 + CO_2)$ وبذا تزداد القيمة الحرارية.
- جزء من الحرارة الملموسة المنطلقة باحتراق الكربون يتحول إلى حرارة كافية للهيدروجين وأول أكسيد الكربون. كفاءة الغاز البارد اللافح الرطب المنتج تكون أعلا من تلك لنفخ الهواء فقط إلى المنتج.
- التفاعل الماص للحرارة بين الكربون والبخار يمنع تكوين الخبث.

العوامل المؤثرة على مكونات الغاز المنتج:

طبيعة الوقود :

الفحم البيتوميني ذو المحتوى العالى من المواد المتطايرة ينتج غاز غنى، محتويـاً على نسبة صغيرة من الميثان. كذلك فإن أبخرة القار تثرى الغـاز عنـد اسـتخدامها ساخنة. الكوك ينتج غاز خالى من أبخرة القار.

درجة حرارة التشغيل:

درجة الحرارة المنخفضة تزيد من إنتاجيه CO_2. درجة الحرارة المرتفعة تزيد من إنتاجية CO.

تأثير البخار :

الماء فى شحنة غذاء أو فحم أو البخار فى لفح الهواء يزيد من نسبة الهيـدروجين وأول أكسيد الكربون فى الغاز، لذلك ترتفع القيمة الحرارية. فى حالة زيـادة إضـافة البخار، فإن درجة حرارة التغويز تنخفض، يزداد تكوين CO_2 وتقل القيمة الحراريـة للغاز. فى حالة عدم إضافة البخار فإنه توجد فرص لتكوين الخبث.

الملوثات فى غاز المنتج الخام وتأثيراتها:

البخار : البخار يقلل من درجة حرارة اللهب.

القار : يزيد القيمة الحرارية للغاز، ودرجة حرارة اللهـب، وخـواص الانتقـال الحرارى النسبى.

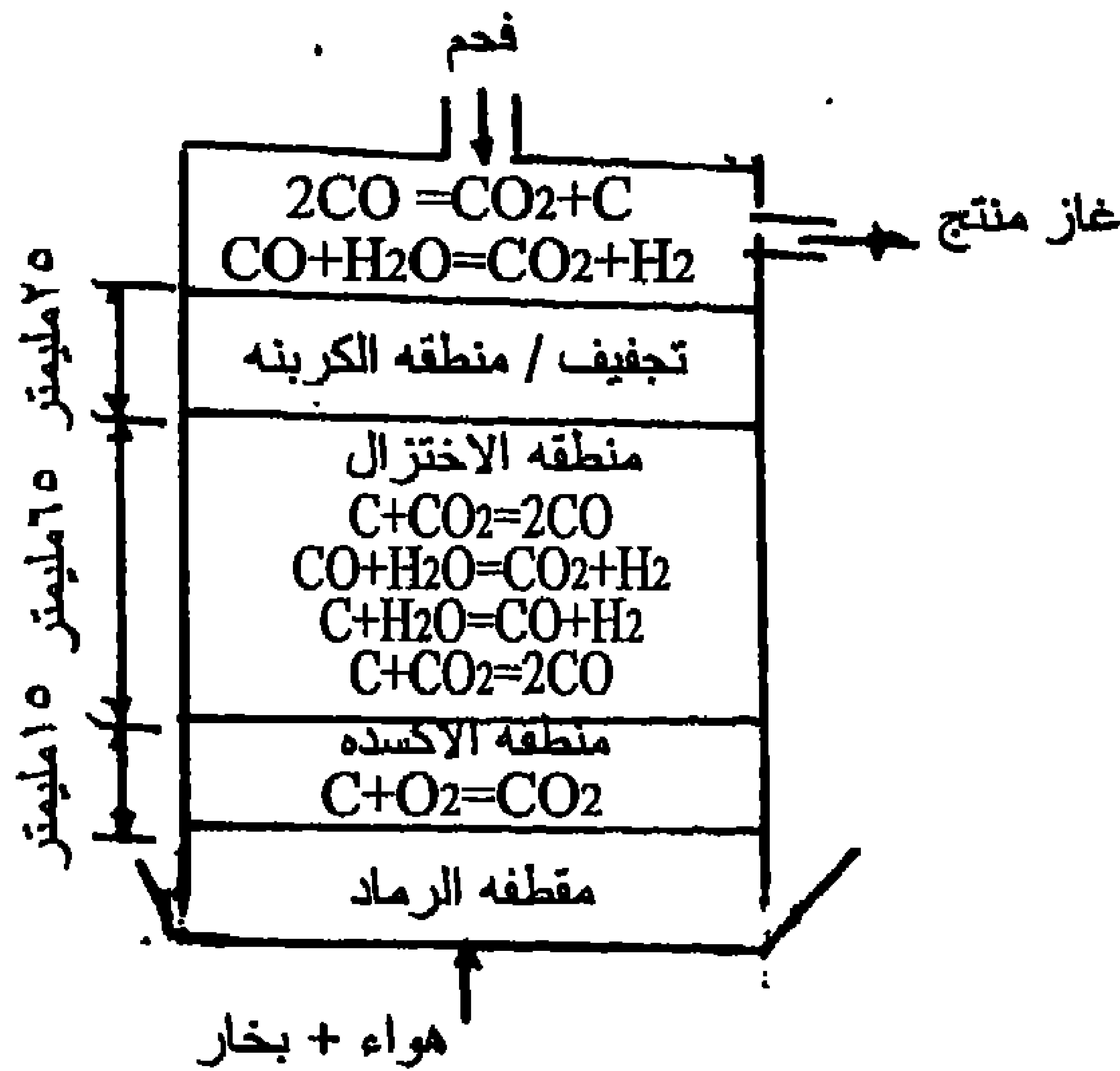
الغبار : يجب إزالته بمصايد الغبار، السيلكونات، المرسبات الكهروستاتيكية..الخ. تجنباً للتراكم وانسداد مواسير الغاز.

الكبريت: يلزم إزالته لتجنب التآكل والتلوث الجوى.

الأمونيا : توجد الأمونيا فى غاز الإنتاج أكثر منه فى غاز الفحم.

مناطق التفاعل فى وحدة الإنتاج :

طبقة الوقود فى وحدة الإنتاج تقع على شبكة معدنية مقسمة إلى عدد من مناطق التفاعل وهى منطقة الرماد، منطقة الأكسدة، منقطة الاختزال، منطقة التجفيف/ الكربنة مع عمق طبقة الوقود.



الشكل رقم (84)

منطقة الرماد :

تيار الهواء –البخار يتم تسخينه المسبق بمنطقة الرماد والتى توزع بانتظام التيار وتحمى الشبكة الحديدية من زيادة الحرارة. منطقة الرماد يمكن اعتبارها من الشبكة الحديدية إلى المستوى الذى عنده الوقود الساقط يظل محتوياً كربون الحرق. سمك المنطقة يمكن أن يتغير بالتحكم فى معدل إزالة الرماد ويجب أن يكون كافياً لمنع التسخين الزائد للشبكة الحديدية باللهب.

منطقة الاحتراق (أو الأكسدة) :

فى هذه المنطقة يتفاعل الأكسجين فى تيار الهواء مع الكربون فى الوقود. الأكسجين فى تيار الهواء يستهلك كلية بعد المرور خلال طبقة رقيقة من الفحم (حوالى 75مليمتر). عينات الغاز التى أخذت من هذه المنطقة أظهرت أن النـاتج الرئيسى

للاحتراق هو CO_2. بسبب ارتفاع حرارة احتراق الكربون إلـى CO_2، فـإن درجـة الحرارة التى يصل إليها الوقود فى هذه المنطقة هى الأعلا فى طبقـة الوقـود. كـل الأكسجين يتم استهلاكه خلال المنطقة. تركيز CO_2 يصل إلى أقصاه عند قمة منطقـة الأكسدة حيث بداية ظهور CO.

منقطة الاختزال :

هذه المنطقة تمتد من المستوى حيث لا توجد كمية ملحوظة من الأكسجين الحر فى الغاز لحين عدم حدوث تفاعل للكربون المثبت مع CO_2 والبخار. الغاز الذى يدخل هذه المنطقة من أسفل له محتوى عالى من CO_2 وبخار الماء، ويكون عند درجة حـرارة مرتفعة. عند درجة حرارة من 1100 إلى 1200 °م التى عندها يتم تسخين الوقود عند قاعدة هذه المنطقة، فإن التفاعل مثل :


$H_2O\ C = H_2 + CO$

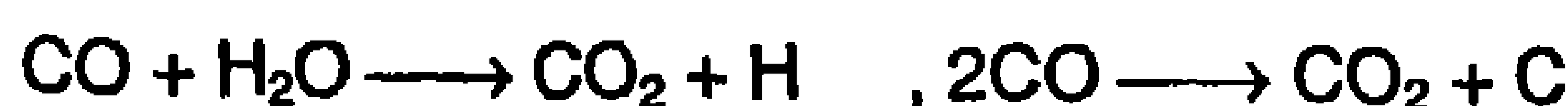

$CO_2 + C = 2CO$

يكون سريعاً جداً بحيث أن محتوى الغازات القابلة للاحتـراق (H_2, CO) يرتفـع سريعاً ويقل المحتوى من CO_2 وبخار الماء، مع مرور الغاز خلال منطقة الاختـزال. نظراً لأن تلك التفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic) فإن درجة الحرارة تقل مـع زيادة الارتفاع فوق الشبكة المعدنية ومستوى الهبوط هو 800 °م، حيث لا يحـدث أى تغويز للكربون المثبت بالتفاعلات السابقة.

منطقة التجفيف / الكربنة:

شحنة الوقود الطازج التى يتم تغذيتها من أعلا الطبقة تلتصق مع الوقود الذى تـم تسخينه مسبقاً ومع الغازات الساخنة التى تترك منطقة الاختزال. يحدث له التجفيـف الجيد/ والتسخين المسبق و (فى حالة الوقود من الفحم) يتكربن، مضيفاً بخار المـاء، أبخرة القار، وغازات الكربنة إلى الغاز الذى يترك وحدة الإنتاج.

القيمة الحرارية للغاز المنتج تقل قليلاً فى الفضاء الغـازى (Gas space) بـسبب التفاعلات الآتية:


$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H \quad , 2CO \longrightarrow CO_2 + C$

الوقود المستخدم فى صناعة غاز الإنتاج :

يمكن تصنيع غاز الإنتاج من أى وقود صلب، المخلفات الخشبية، الفحم الحجرى، ومن جميع أنواع الفحم، والكوك.

حجم حبيبات الفحم شديد الأهمية، تساوى وتجانس الحجم يوفر طبقة وقود متجانسة وبالتالى أفضل الظروف للتصنيع. فى حالة الفحم البيتومينى فإن أفضل حجم هو من 30 مليمتر إلى 20 مليمتر مع أدنى كمية من الرماد. زيادة الغبار تسبب مساحات ذات مقاومة محلية عالية فى طبقة الوقود ونتيجة لذلك، فإن التيار اللافح يتبع خطوط أدنى مقاومة حيث غالبية الطبقة يكون مفتوحاً ويحدث تحديد لمسارات التيار (Channelling). كذلك فإن الكتل الضخمة تسبب عدم التجانس فى الطبقة. خلال حدود صغر حجم الحبيبات يمكن أن يسبب صغر للطبقة، ولكن فى نفس الوقت، فإن المعدل السموح به للتغويز يمكن أن يقل على حساب احتمال حمل المواد الدقيقة مع الغاز.

الرماد يفضل أن يكون قليلاً، ولكن النوعية أكثر أهمية من الكم. حيث أن الرماد الذى يكون من السهل انصهاره منتجاً خبث (Clinker) وينتج عن ذلك انخفاض فى نوعية الغاز. عند استخدام الفحم الذى سبق تخزينه لمدة طويلة فإن تكوين الخبث لا يمكن تجنبه، درجة حرارة التشبع لتيار اللفح يجب رفعها لتبريد قاع اللهب، هذا يمكن أن يؤدى إلى خفض فى نوعية الغاز وفى الكفاءة.

لأغراض معينة، فإن المحتوى من الكبريت يمكن أن يكون هاماً. تقريباً ثلاثة أرباع الكبريت فى الوقود يتم تغويزه، أساساً فى شكل كبريتيد الهيدروجين، وجزئيات فى شكل مركبات عضوية كذلك. حيث يوجد احتمال خطورة (ومن وجود الكبريت فى الغاز) تلوث المادة الجارى تسخينها، فإنه إما أن يتم استخدام وقود ذو محتوى منخفض من الكبريت أو تنقية الغاز من الكبريت.

زيادة الرطوبة تعتبر من العيوب، فى حالة زيادتها عن 10% (كمثال) فإن سمك طبقة الوقود سوف يزداد حيث الرطوبة قد تتبخر على حساب جزء من الحرارة الملموسة فى الغاز قبل وصول الوقود إلى المناطق النشطة للهب.

زيادة الرطوبة فى الوقود، تقلل من درجة حرارة الغاز الذى يخرج من وحدة الإنتاج. كمية الحرارة فى الغاز تكون هى نفسها، رغم أن جزء يكون كامناً فى البخار. لذلك فإنه فى حالة تبريد الغاز قبل الاستخدام، فإن الكمية الكلية للحرارة اللازم إزالتها تظل بدون تغيير.

للاستخدام فى وحدة إنتاج الغاز، فإن الفحم يجب أن يكون غير قابل للتكويك إذا سخن بمعزل عن الهواء (Noncaking)، أو على الأكثر ضعيف التحول إلى الكوك. الفحم شديد التحول إلى الكوك يجب تجنبه، فهو يسبب عدم استواء لطبقة الكوك بسبب تكوين كتل من الكوك التى تسبب تقنطر وعدم ثبات التسوية للوقود. (التحريك الزائد

للجمر (Poking) يعتبر ضرورى وذلك لتكسير الكوك، من الصعب منع تكوين القنوت Channelling، ومعدل التغويز يهبط). أفضل أنواع الفحم هو من المجموعات 800 و 900 التى تنتج مخلفات Gray king، من A إلى D. زيادة المواد المتطايرة مفيد ذلك لأن الغاز يكون غنى بالمنتجات ذات التحلل الحرارى للفحم.

عادة يستخدم الأنثراثيت وشبه الأنثراثيت وذلك عند الاستخدام المستقبلى للغاز فى محركات الغاز. ذلك الوقود ينتج قار أقل مقارنة بالكوك البيتومينى ولذلك فإن الغاز يتطلب نظافة أقل. بالإضافة إلى أن تكوين الخبث يكون أقل كذلك.

الكوك وقود جيد ولكن الغاز يكون ذو قيمة حرارية أقل بسبب أن المحتوى من الميثان يكون قليلاً، 0.5% مقارنة بنسبة 2.5 -3% من الفحم.

مكونات وخواص الغاز المنتج باستخدام أنواع من الوقود طبقاً للجدول (28/1):

مكونات وخواص غاز الإنتاج	تيار هواء جاف مع الكوك	تيار لافح رطب مع وقود مثل		
		فحم	كوك	أنثراثيت
المكونات (% بالحجم) CO_2	1	4	5	6
CmHn	–	0.4	–	–
Oz	–	–	–	–
CO	33.5	29.0	29.0	26.0
H_2	1.5	12	11	17
CH_4	–	2.6	0.5	1.2
N_2	64	52	54.2	49.8
الخواص: القيمة الحرارية الكلية كيلو كالورى/ كجرام	1060	1550	1260	1420
الجاذبية النوعية	0.98	0.87	0.9	0.85
متطلبات الهواء النظرية m^3/m^3	–	1.28	1.0	–

استخدام الغاز المنتج : (Uses of producer gas)

يستخدم هذا الغاز فى إشعال الأفران (صهر الزجاج وصناعة الصلب فى أفران المجمرة المكشوفة)، تسخين فرن الكوك وفى محركات الاحتراق الداخلى.

الغاز المنتج لإطلاق النار فى صهر الزجاج وأفران الجمرة المكشوفة:

من الحقائق المؤكدة أن الغاز المناسب لإطلاق النار فى أفران المجمرة المكشوفة وأحواض الزجاج يجب أن يحتوى على نسبة عالية من أول أكسيد الكربون كلما أمكن

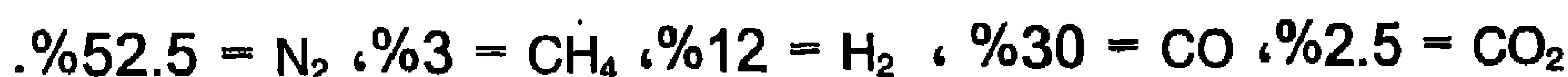
وبما لا يزيد عن 10-12% هيدروجين. حيث مع زيادة الهيدروجين فى الغاز، فإن أول أكسيد الكربون يقل طبقاً لذلك، ولكن بينما أن هذا يسبب خفضاً فى القيمة الحرارية الصافية للغاز، فإن مناسبته لصهر الصلب تنخفض بسرعة أكثر من القيمة الحرارية.

بعيداً عن القيمة الحرارية يوجد عاملان لهما أهمية نحو تعيين قيمة الوقود الغاز وهما: الإشعاع من اللهب، معدل انتشار اللهب فى خليط الحرق.

عيب النسب العالية للهيدروجين تبدو أكثر التصاقاً مع المعدل الزائد لانتشار اللهب والذى ينتج من ارتفاع فى نسبة الهيدروجين. لذلك، فإن زيادة المحتوى من الهيدروجين، تسبب لهباً قصيراً، بما يجعل من الصعب استمرار غرفة الفرن مملوءة بغاز الحرق. زيادة معدل انتشار اللهب، تسبب زيادة فى ميل اللهب للحرق نحو الخلف والنتيجة هى خطورة التلف للمواد الحرارية. هذا بالإضافة إلى أن الخبرة أظهرت أن تلف حوائط الطوب فى أفران صهر الصلب يكون سريعاً عندما يحتوى غاز الإنتاج على نسبة عالية من الهيدروجين.

طالما أن محتوى الهيدروجين فى الغاز لا يزيد عن 12-13%، فإن كفاءة فرن صناعة الصلب لا تعتمد على نسبة الهيدروجين، ولكن، مع زيادة الهيدروجين إلى أكثرمن 13% فإن الكفاءة تقل.

مكونات غاز الإنتاج المناسب للحرق فى الفرن هى:


CO_2 = 2.5%، CO = 30% ، H_2 = 12%، CH_4 = 3%، N_2 = 52.5%.

الغاز بتلك المكونات يتم توليده بتغويز فحم البيتومين المناسب فى تيار لافح من خليط من الهواء/ البخار، حيث درجة حرارة التشبع للبخار تكون 50°م. الغاز يجب أن يدخل المولدات المشبعة ببخار الماء عند حوالى 20°م، ويدخل عندئذ الفرن عند درجة حرارة ما بين 1000 إلى 1200°م مع عدم حدوث تغير فى المكونات.

الغاز المنتج فى الاستخدام فى محركات الاحتراق الداخلى:

الاعتبار الأول هو أن القيمة الحرارية للغاز يجب أن تكون عالية، المحتوى من المواد القابلة للاحتراق يكون مرتفعاً. درجة حرارة التشبع للتيار اللافح ليست ذات أهمية. الغاز المستخدم فى محركات الاحتراق الداخلى يجب أن يكون نظيفاً من القار والأتربة وكذلك يكون بارداً عند درجة حرارة الجو قبل دخوله إلى المحرك.

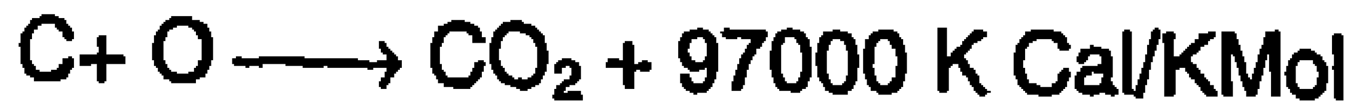
2ـ غاز الماء: (Water gas)

غاز الماء هو غاز ذو قيمة حرارية متوسطة (حوالى 2800 كيلـو كـالورى/م^3) ويشمل أساسا CO ، H. يتم تحضير غاز الماء بتأثير بخار الماء المحمـص (Super heated steam) على طبقة من الكوك/ الفحم الساخن عنـد حـوالى 1000ْم طبقـاً للتفاعل $C+H_2O = CO + H_2 - 28\ K\ Cal/KMol$ نظراً لأن التفاعل السابق هو تفاعـل ماص للحرارة، فإن الفحم يصير بارداً بعد دقائق قليلة ويتقدم التفاعل بطريقة مختلفـة لتكوين H_2, CO_2 بدلاً من غاز الماء $(H_2+ CO)$.



$$C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 19000\ Kcal/KMol$$

لتجنب التفاعل السابق الغير مرغوب فيه، فإن تيار البخار يـتم اسـتبداله بـشكل متقطع بتيار من الهواء. الآن يحدث التفاعل الآتى:



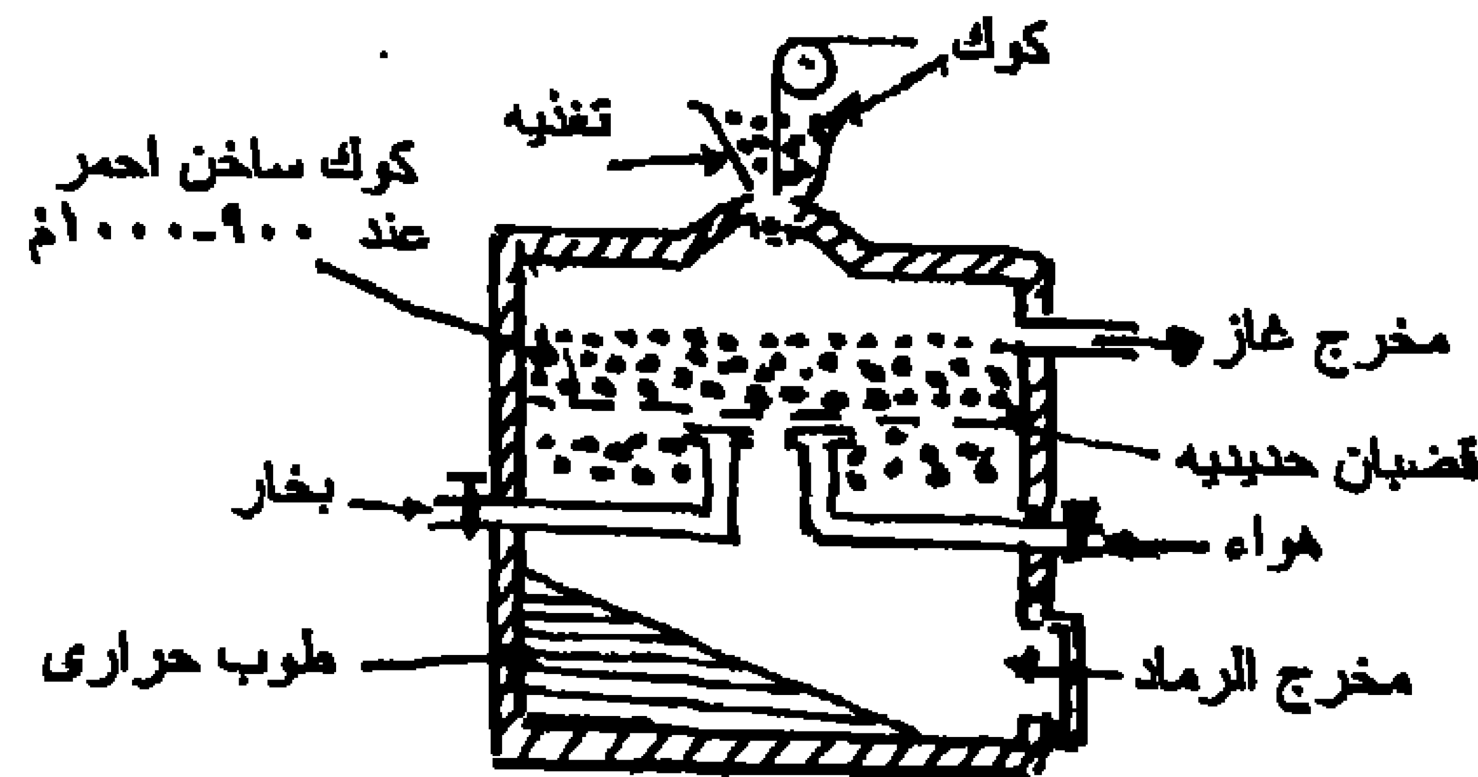
$$C+ O \longrightarrow CO_2 + 97000\ K\ Cal/KMol$$



$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO - 29000\ Kcal/KMol$$

لذلك، وبسبب التفاعل المنتج للحرارة فإن درجة حرارة الكربـون ترتفـع ثانيـاً وعندما تزيد درجة الحرارة عن 1000ْم يتم إيقاف دخول الهواء وإدخال البخار ثانياً. لذلك، فإنه فى مصانع الغاز الحديثة يتم لفح تيار الهواء والبخار بالتبادل. فترة لفح تيار البخار (اللفح البارد) هي عادة 4 دقائق بينما فترة لفح الهواء (اللفح الـساخن) تكـون قصيرة (حوالى من 1-2 دقيقة) يتم ضبط استمرار هذه الفترات بالطريقة التى تمكـن من الحصول على أقصى إنتاجية.

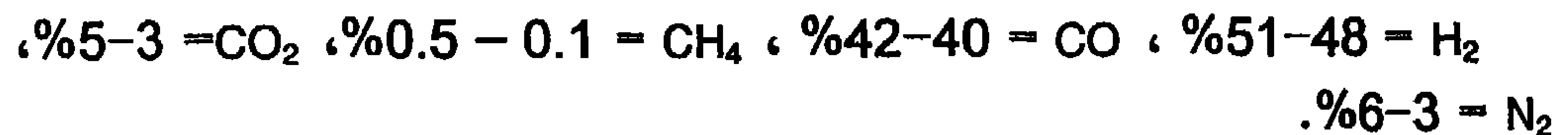
مولد غاز الماء عبارة عن وعاء أسطوانى مصنوع من الصلب. ويكون بارتفـاع 4-5 متر وبقطر 2.3 متر. القمة تكون مزودة بقادوس لإضافة الكوك. مخرج غـاز الماء يتم تجهيزه قريباً من القمة. وله مدخلين منفصلين لدخول البخار والهواء. عنـد القاع، يكون مخرج الرماد المتكون. تصنيع غاز الماء موضح فى الشكل (85).



شكل رقم (85) صناعة غاز الماء

أثناء دفع البخار، يتم إنتاج غاز الماء. لذلك، يتم خروجه خلال مخرج غاز الماء. على الجانب الآخر، يتكون كلاً من النيتروجين، ثانى أكسيد الكربون، وأول أكسيد الكربون أثناء دفع الهواء. وهذه يسمح لها بالخروج فى الجو. لذلك فإن صناعة غاز الماء تكون متقطعة.

أفضل وقود لصناعة غاز الماء هو الكوك الصلب وفحم الأنثراثيت. مكونات غاز الماء التقليدية هى كالآتى:


H_2 = 48-51% ، CO = 40-42% ، CH_4 = 0.1 – 0.5% ، CO_2 = 3-5% ، N_2 = 3-6%.

المتطلبات النظرية لهواء الحرق = 2- 2.5 م^3/م^3 من الغاز

القيمة الحرارية = 2500 – 2800 كيلو كالورى/م^3.

الجاذبية النوعية = 0.5 – 0.55 (الهواء = 1)

غاز الماء يسمى كذلك غاز الماء الأزرق أو ببساطة الغاز الأزرق حيث يشعل بلهب أزرق بسبب وجود كمية كبيرة من أول أكسيد الكربون.

استخدام غاز الماء :

يستخدم غاز الماء كوقود فى الأفران. عادة يتم إثراؤه بغاز الهيدروكربون المضاف (غاز الزيت) والخليط يسمى غاز الماء المكربن الذى له قيمة حرارية عالية. وهو يستخدم كذلك كمصدر للهيدروجين لتصنيع الأمونيا فى مصانع السماد.

عند إنتاج غاز الماء بهدف تصنيع الأمونيا، فإن نسسبة من الهواء يتم إضافتها إلى البخار للحصول على خليط من H_2 , CO , CO_2 , N_2 هذا يسمى شبه غاز الماء (Semi water gas). مع المعالجة المناسبة يتم عمل خليط من النيتروجين والهيدروجين بالنسب المطلوبة من هذا الغاز.

غاز الماء المكربن (Carburetted water gas)

القيمة الحرارية لغاز الماء ضعيفة جداً نحو الاستخدام كوقود غاز مؤثر فى شبكة توزيع المدينة. ولكن هذا الغاز يمكن إثراؤه لعمل غاز الماء المكربن بالخلط مع بخار زيت هيدروكربون (له قيمة حرارية مرتفعة من 10000 – 13000 كيلو كالورى/م^3). طريقة عمل غاز الماء المكربن تتضمن تغويز كلاً من الفحم وكذلك الزيت ثم خلطهما معاً (غاز الزيت + غاز الفحم). هذا يعنى أن غاز الماء المكربن هو خليط من غاز الماء وغاز الزيت.

يتم تصنيع غاز الماء المكربن بتمرير غاز الماء خلال غرفة ساخنة والتى تسمى المكربن (Carburettor) حيث يتم فيها رش زيت الهيدروكربون. الزيت يحدث له تكسير وينتج ميثان، إيثان، إيثيلين وبروبين وهيدروكربونات أخرى غير مشبعة التى لها قيم حرارية مرتفعة. خليط الغاز الناتج هو غاز الماء المكربن الذى له قيمة حرارية عالية حتى 4300 كيلو كالورى/م^3.

المكونات التقليدية وخواص غاز الماء المكربن هى كالآتى:

CO_2 = 5.6%، CmHn = 7%، O_2 = 0.4%، CO= 30.5%، H_2 = 37%، CH_4 = 14%، N_2 = 5.5%.

القيمة الحرارية الكلية = 4770 كيلو كالورى/م^3 (جاف)

الجاذبية النوعية = 0.63 (الهواء = 1)

متطلبات هواء الاحتراق النظرية = 4.27 م^3/م^3 غاز

وحدة تصنيع غاز الماء المكربن تشمل عدد أثنين وحدة إضافية وهما المكربن والسخان الفائق (Super Heater) بجانب مولد غاز الماء. الزيت المستخدم فى الكربنة هو جزء بترولى خفيف (الغليان من 200°م إلى 300°م) مكوناته أساساً هى البارافينات (Paraffins).

الفصل التاسع والعشرين
غاز الفرن العالى، فرن الكوك وغاز المحول
Blast Furnace Gas, Coke Oven Gas And Convertor Gas

29

كل غازات الوقود الثلاثة تلك يتم إنتاجها (كمنتجات وقود إضافية) وتستخدم فى مصانع الصلب المدمجة.

1ـ غاز الفرن العالى:

غاز الفرن العالى هو غاز إنتاج (Producer gas) ذو نوعية متدنية والذى يصنع بالحرق الجزئى للكوك المستخدم فى الفرن العالى ومعدل بالاختزال الجزئى لخام الحديد. وهو منتج ثانوى لفرن الحديد العالى. عند تصنيع الحديد الغفل (Pig Iron)، وعند دخول الهواء إلى قصبة الفرن (ممر الهواء إلى الفرن – Tuyers)، فإن أكسجين الهواء يتفاعل مع الكوك. الغاز الناتج يمر إلى أعلا خلال الفرن القائم [(Shaft furnace) الذى يشحن من أعلا ويفرغ من أسفل] الذى تم شحنه بالكوك، خام الحديد، المنجنيز، الكوارتز، الحجر الجيرى، الدولوميت، المواد المتلبدة المدمجة (Sinter)، وبعد عدد من التفاعلات الكيميائية، مخرجات مثل الغاز القابل للاحتراق الضعيف المحمل بالغبار الساخن.

التفاعلات الكيماوية التى تحدث فى الأفران العالية التى تنتج الغاز موضحة فى الجدول التالى (29/1) :

العمق أسفل خط التكديس (م)	درجة الحرارة °م	التفاعلات الكيميائية
3	450	$2Fe_2O_3 + 6CO = 4Fe + 6CO_2$ $Fe + CO_2 = FeO + CO$
6	575	$Fe + CO = FeO + C$ $3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + CO$
9	650	$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$
13	850	$FeO + CO = Fe + CO_2$ $CO_2 + C = 2CO$ $CaCO_3 = CaO + CO_2$ $MgCO_3 = MgO + CO_2$ $Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO$ $FeO + C = Fe + CO$
15	1050	$3FeO + 4C = Fe_3C + 3CO$ $MnO + C = Mn + CO$ $CaO + Al_2O_3 + SiO_2$ كالسيوم ألومنيوم سليكية
18	1200	$MnO + C = Mn + CO$
21	1350	$3Fe + C = Fe_3C$ $CaO + Al_2O_3 + SiO_2 = Ca, A$ سيليكيت $FeS + CaO + C = Fe + CaS + CO$
27	1900	$SiO_2 + 2O + Fe \rightarrow FeSi + 2CO$

إنتاجية غاز الفرن العالى:

حوالى 3 طن من غاز الفرن العالى يتم توليدها من إنتاج طن واحد من الحديد الغفل، معدل الكوك فى الفرن هو من 600 – 1050 كجرام/الطن من الحديد الغفل (Pig Iron). الإنتاجية الحجمية للغاز هى حوالى 2100 – 2800 متر مكعب/ الطن من الحديد الغفل.

مكونات غاز الفرن العالى: مجال المكونات كالآتى:

المكونات	CO	H_2	CO_2	N_2	O_2	C_mH_n , NH_3 , H_2S
النسبة بالحجم %	26–23	4.5–2	16–12	57–51	0.5–0.2	غالبا لا شئ

الفرن العالى يمكن اعتباره منتج للغاز الذى تحدث فيه تفاعلات أخرى قليلة بالإضافة إلى تفاعلات الإنتاج العادية. الغاز المنتج له محتوى عالى من ثانى أكسيد الكربون ومحتوى منخفض من الهيدروجين مقارنة بغاز المنتج (Producer gas).

رغم أن القيمة الحرارية لغاز الفرن العالى منخفضة جداً، بسبب كمية إنتاجه الضخمة من مصنع الصلب، فإنه يستخدم فى معظم أفران صناعة الصلب. فىمصانع الصلب الحديثة المدمجة يستخدم حوالى 30 – 35% من الغاز المنتج فى مواقد الفرن

العالى نفسه لتسخين تيار الهواء والباقى يكون متاحاً لأفران صناعة الصلب الأخرى. الغاز الزائد عادة يستخدم فى محطات الطاقة الحرارية المقيدة. بسبب انخفاض قيمتـه الحرارية فإنه يتم عادة تسخينه مسبقاً أو حرقه مع الهواء السابق تسخينه لإنتاج درجة حرارة اشتعال عالية.

الضغط لغاز الفرن العالى فى المواقد يجب ألا يقل عن 50 مليمتر مـاء لتجنـب مخاطر ارتداد اللهب (Back firing) والانفجار فى الفرن. عادة يستخدم خـزان الغـاز (Gas Holder) من نوع الرأس الطافية لحفظ غاز الفرن العالى. كذلك فإن خزان الغاز هذا يحد من التغيرات فى ضغط الغاز فى حالة الانخفاض المفاجئ فى معدل الريح فى الأفران العالية.

يتم إكتشاف تسرب غاز الفرن العالى فى الجو بواسطة أنابيب الكشف المـستخدمة لأول أكسيد الكربون، حيث الغطاء الكيماوى الأصفر (الـسلفيد بالباليـديوم) بـداخلها يتحول إلى الأخضر عند التعرض لأول أكسيد الكربون طبقاً لتركيـزه بـالجزء فـى المليون.

خواص غاز الفرن العالى:

هذا الغاز شديد السمية بسبب وجود أول أكسيد الكربون فى الغاز. مواسير وأوعية غاز الفرن العالى يجب أن تكون محكمة ضد التسرب. فى بعض الحالات الخليط مـن الغاز والهواء يكون خليط متفجر الذى يتفجر عند التصاقه مع أى مصدر للهب. خليط الغاز والهواء يمكن أن ينفجر قريباً من مواسير الغاز القريبة من المواقد وذلك فى حالة الانخفاض السريع فى ضغط الغاز فى حالة وصول اللهب داخل الماسورة. لذلك فإنـه يلزم المحافظة بشدة على ضغط الغاز فى خطوط المواسير الحاملة للغاز.

جدول (29/2) مواصفات غاز الفرن العالى

الخواص	القيمة	ملاحظـــات
الكثافة كجرام/م^3	1.3- 1.4 كجم/م^3	أثقل من الهواء قليلاً (1.28 كجرام/م^3)
القيمة الحرارية كيلو كالورى/م^3	800~900	يحتوى على كثير من CO، قليل من H_2 وله قيمة حرارية أقل كثيراً مقارنة بغاز فرن الكوك وغازات الوقود الأخرى.
محتوى الغبار المسموح به فى الغاز النظيف، ملجرام/م3	10ملجرام/^{3}	زيادة المحتوى من الغبار يحدث انسداد فى الموقد، خطوط المواسير، وترسيبات على سطح الانتقال الحرارى فى الأفران.
درجة حرارة الاشتعال	680°م	أعلا من الكثير من غازات الوقود.
درجة حرارة اللهب (التوهج) النظرية	1450°م	قليلة مقارنة بغازات الوقود الأخرى.
حدود الانفجار % الغاز فى خليط من الغاز والهواء	أقل من 37 أعلا من 71	زيادة حد الانفجار، خطر الانفجار يزداد
الضغط العادى للغاز فى خطوط المواسير، مليمتر ماء	900~1000	لمنع حدوث ارتداد اللهب فى الموقد ولتحريك الغاز لمختلف الأفران الموجودة بعيداً لكون الهبوط فى الضغط سيزداد بسبب الكثافة العالية.
محتوى CO المسموح به فى الهواء (جزء فى المليون)	24	كمية أكبر من الهواء تسبب الصداع، والدوخة ..الخ، 10000 جزء فى المليون يكون كافياً لإحداث الوفاة.
اللون، الرائحة، المذاق		لا لون له، ولا رائحة ولا مذاق طبيعى.

تصنيع ونظافة غاز الفرن العالى :

غاز الفرن العالى يترك الفرن عند درجة حرارة من 125 إلى 350°م وعند ضغط من 0.5 إلى 1.5 كجرام/سم^2 حاملاً معه بخار ماء ونسبة قصوى من الرماد 10–25 جرام من الرماد فى المتر المكعب. حجم حبيبه الرماد يتراوح من 0.1 ميكرون إلى 5 مليمتر.

محتوى الغاز من الرماد يتغير مع الضغط العلوى للفرن. محتوى الغبار فى الضغط العلوى المنخفض للفرن العالى يكون كثيراً (بسبب زيادة الحجز للرماد بواسطة الغاز عالى السرعة) مقارنة بارتفاع الضغط العلوى للفرن.

فى المراحل الأولى المبكرة لتشغيل الفرن العالى، كان الغاز الخام الساخن يستخدم كما يأتى من الفرن بدون نظافة مسبباً مشاكل كثيرة مع المداخن، غرف الاحتراق، والمواقد بسبب الانسداد، المبادل الحرارى المقام عند قمة الفرن يستخدم لاستعادة الحرارة الملموسة للغاز الخام ولكن بدون الكثير من المشاكل التى تؤدى إلى إيقاف الفرن من آن إلى آخر، بما يقلل من إتاحته والانتفاع به. حالياً يتم نظافة الغاز (فى جميع أنحاء العالم) قبل الاستخدام. تستخدم غرف الترسيب بالجاذبية لإزالة حبيبات الغبار الكبيرة، وتستخدم السيكلونات وأجهزة غسيل الغاز الرطبة (Wet scrubber) للحبيبات المتوسطة والمرسبات الإليكتروستاتيكية للحبيبات الدقيقة. يتم نقل الغاز النظيف (10ملجرام غبار/م^3) والبارد (30- 40°م) خلال خطوط مواسير إلى مختلف الأفران لإزالة المكثفات من الغاز باستمرار. الفائض من غاز الفرن العالى الذى لا يمكن استخدامه فى الفرن يتم أطلاقة فى الجو بعد الحرق لكونه يحتوى على CO السام الذى يجب حرقه إلى CO_2 قبل صرفه.

خصائص غاز الفرن العالى:

- له قيمة حرارية منخفضة جداً 800 – 900 كيلو كالورى/ م^3 طبقاً لمعدل كوك الفرن العالى.
- له درجة حرارة اللهب النظرية منخفضة.
- له معدل منخفض من انتشار اللهب – أقل من أى وقود غاز آخر.
- له جاذبية نوعية مرتفعة – أعلا من كل غازات الوقود العادية.
- يحترق مع لهب أزرق غير مضئ.

تأثير السمية لغاز الفرن العالى:

عند استنشاق غاز الفرن العالى، فإن أول أكسيد الكربون الموجود فيه يتفاعل مع هيموجلوبين الدم مكوناً كابوكسى هيموجلوبين حيث يفقده الأكسجين. انجذاب CO للهيموجلوبين 300 ضعف عن ذلك للأكسجين. يسبب نقص الأكسجين فى هيموجلوبين الدم، فإن الأنسجة فى الدم التى تعتمد على الأكسجين لا تؤدى وظائفها بانتظام بما ينتج عنه تأثيرات مثل الدوخة، الصداع، وضعف فى كمية الاستنشاق المتوسطة للغاز والارتجاف.

التعرض لفترة طويلة فى حالة نسبة عالية من الغاز 0.2% تسبب الوفاة.

استخدام غاز الفرن العالى:

رغم انخفاض قيمته الحرارية، وبسبب الكمية الكبيرة المنتجة من الغاز، فإنه يعتبر واحداً من أهم أنواع الوقود فى صناعة الحديد والصلب المدمجة.

وهو يستخدم كما هو بعد التسخين المسبق فى الآتى:

- مواقد الفرن العالى.
- أفران السباكة.
- برك السقى (Soaking)
- أفران التلدين (Annealing).
- فرن إعادة التسخين.
- الغلايات.
- تسخين كتل الحديد الخام.
- الإشعال السفلى لفرن الكوك.

يتم الحذر فى استخداماته بسبب سميته، والغاز الزائد يمكن تخزينه أو حرقه فى الجو. معظم غاز الفرن العالى يتم خلطه مع غاز فرن الكوك للاستخدام فى مختلف أفران مصانع الصلب.

2ـ غاز فرن الكوك : (Coke oven gas)

غاز فرن الكوك يتم إنتاجه خلال كربنة تكويك الفحم عند درجة الحرارة العالية. وهو أهم وقود فى مصنع الصلب المدمج. إنتاجية غاز فرن الكوك هو 290 متر مكعب من الغاز/لكل طن من الفحم. المكونات العادية لغاز فرن الكوك طبقاً للآتى:

المكونات	CO	H_2	CH_4	N_2	CO_2	O_2	CmHn	H_2S	NH_3
نسبة الحجم%	9-7.5	57-55	24.26	3-2	5-2	0.6-0.3	5-2	0.3-0.2	0.5-0.2 ملجرام/م3

حوالى 40% من الكبريت فى الفحم ينبعث مع منتجات التقطير. الكثير من هذا يظل فى غاز فرن الكوك فى صورة H_2S. الغازات ذات المحتوى العالى من الكبريت تكون غير مرغوبة فى الاستخدامات الميتاليرجيه لكونها تسبب قصافة السطح عند درفلة الصلب بعد الشطف على الساخن لقطع الصلب.

العوامل المؤثرة على مكونات غاز فرن الكوك:

مكونات غاز فرن الكوك تتبخر طبقاً لدرجة حرارة الكربنة، وقت الكربنة، ورتبة ونوع الفحم.

تأثير درجة الحرارة:

مع زيادة درجة حرارة الكربنة:

- يزداد محتوى غاز فرن الكوك من الهيدروجين بسبب التكسير للهيدروكربونات.

- انخفاض محتوى الغاز من الميثان والهيدروكربونات الأخرى بسبب التكسير.
- زيادة محتوى الغاز من أول أكسيد الكربون بسبب حدوث التفاعل الآتي: (الكربون ناتج تكسير الهيدروكربونات) $CO2 + C = 2CO$
- تزداد إنتاجية الغاز بسبب التبخر والتكسير للهيدروكربونات السائلة (أساساً القار).
- انخفاض القيمة الحرارية للغاز بسبب الانخفاض الكبير فى المحتوى من الهيدروكربونات التى لا يتم تعويضها بزيادة المحتوى من CO, H_2 فى الغاز.

تأثير الوقت :

مع زيادة الفترة الزمنية للكربنة عند درجة حرارة معينة، فإن المحتوى من الهيدروجين والهيدروكاربون يقل بما يترتب عليه انخفاض كبير فى القيمة الحرارية للغاز.

تأثير رتبة الفحم :

مع زيادة الرتبة، تقل نسبة الهيدروكاربون وتزداد نسبة الهيدروجين مثال: مكونات الغاز المنتج بكربنة الأنثراثيت يشبه ذلك المنتج فى المرحلة الأخيرة لكربنة الفحم البيتوميتىويكون غني بالهيدروجين، وعلى الجانب الآخر الفحم البيتوميني عالى التطاير يعطى غاز غنى نسبياً بالهيدروكاربون وفقير فى الهيدروجين.

تأثير نوع الفحم :

حزم الحبيبات الفحمية السوداء (Black durains)، الفحم الشمعى تنتج غازات محتوية على نسب عالية من الهيدروكاربون (وخاصة الغير مشبعة) وذات قيمة إضاءة عالية.

جدول (29/3) مواصفات غاز فرن الكوك

المواصفات	القيمة	ملاحظـــات
الكثافة كجرام/م3	0.48-0.42	أخف من الهواء كثيراً (الهواء – 1.28 كجرام/م^3)
القيمة الحرارية كيلو كالورى/م3	-4200 4400	القيمة الحرارية العالية يمكن أن تصبح 6000 كيلو كالورى/م^3 بعد إزالة الهيدروجين. من غاز فرن الكوك.
المحتوى من الغبار	لا شئ	لا يوجد غبار فى الغاز.
درجة حرارة الاشتعال	560°م	أقل من غاز الفرن العالى
حدود الانفجار % للغاز فى خليط من الغاز الهواء	الأدنى 5% الأعلا 32%	المجال الأقل مقارنة بغاز الفرن العالى. أكثر قابلية للانفجار عند غاز الفرن العالى.
درجة حرارة للهب النظرية	52000م	أعلا كثيراً عن غاز الفرن العالى.
الضغط العادى للغاز فى خط المواسير، مليمتر ماء	700	أقل من غاز الفرن العالى حيث جاذبيته النوعية أقل، لذلك فإن الانخفاض فى الضغط فى نقله سيكون أقل بالمقارنة.

رغم أن غاز فرن الكوك ليس ساماً مثل غاز الفرن العالى إلا أنه شديد القابلية للاشتعال ومفرقع. لا يمكن تسخينه المسبق لأن الميثان سوف يحدث له تكسير فى غرف التجديد وترسيب سناج مسبباً رواسب وانسداد فى المجددات.

غاز فحم الكوك يخلو من الكيماويات الثمينة فى استعادة المنتج الثانوى قبل الاستخدام. وهو مشبع ببخار الماء. لذلك، فإنه فى نظام توزيع الغاز، يتم توفير الوسائل لصرف المكثفات المتكونة بسبب التغيرات فى درجة الحرارة باستمرار.

خصائص غاز فرن الكوك :

- الفائض من غاز فرن الكوك يمكن صرفه إلى الجو وهذا ليس كما هو الحال فى غاز الفرن العالى، حيث يتم صرفه بدون حرق لعدم سميته.
- معدل انتشار اللهب أعلى كثيراً لذلك للغاز الطبيعى، غاز الإنتاج، وغاز الفرن العالى.
- له جاذبية نوعية منخفضة- أقل من كل غازات الوقود النقية المستخدمة فى صناعة الصلب.
- له درجة حرارة لهب نظرية مرتفعة – أعلا قليلاً من تلك للغاز الطبيعى.
- مجال الانفجار له حوالى ضعف الغاز الطبيعى.

استخدام غاز فرن الكوك:

غاز فرن الكوك له استخدام يزيد عن غاز الفرن العالى للآتى:

- تكاليف توزيع أقل نسبياً بسبب انخفاض جاذبيته النوعية، وارتفاع قيمته الحرارية، ونظافته.
- القدرة على توفير درجة حرارة عالية بالاحتراق.
- معدل عالى لإطلاق الحرارة حيث عدم الحاجة إلى غرف الحرق الضخمة فى الأفران.

• الكبريت فى غاز فرن الكوك يعتبر من العيوب عند الاستخدام فى التسخين فى المجمرة المكشوفة وفى تسخين درجة معينة من سبيكة الصلب للدرفلة. وجوده يتطلب استخدام مواد مقاومة لعدوانية الكبريت فى خطوط المواسير والمحابس والمواقد.

• يستخدم غاز فرن الكوك غالباً فى شكل مخلوط مع غاز الفرن العالى فى مشغولات الحديد والصلب للآتى:

- تسخين فرن الكوك.
- مواقد الفرن العالى.
- غلايات محطات الطاقة الحرارية المقيدة.
- فرن وحدة التلبيد (Sinter).
- حفر النقع، أفران إعادة التسخين، أفران التلدين (Annealing)..الخ.
- أفران الدرفلة وأفران السباكة المعدنية.
- أفران التحميص (Calcination).
- فى مشغل الفرن العالى وتجفيف المغرفة.

الغاز المخلوط (Mixed gas)

الغاز المخلوط عبارة عن خليط من غاز الفرن العالى وغاز فرن الكوك بنسب مختلفة للحصول على وقود غاز ذو قيمة حرارية مطلوبه وكذلك خواص الاحتراق.

يوجد عدد من الاستخدامات، حيث أن كلاً من غاز الفرن العالى أو غاز فرن الكوك عند استخدام أى منها على حدة لا يمكنه تحقيق خواص اللهب المطلوبة أو

مستوى درجة الحرارة الأفضل النتائج. عند خلط كلاً الغازين معاً فإنه يمكن الحصول على وقود أكثر مثالية لاستخدامات معينة ومواصفات خاصة.

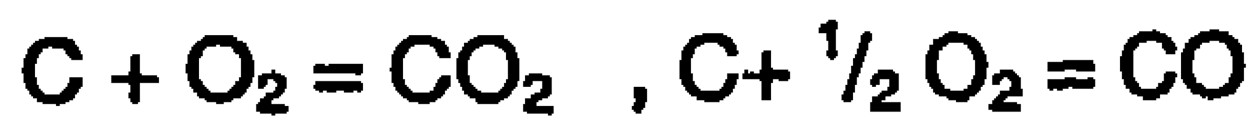
القيمة الحرارية وسرعة الاحتراق مرتفعة جداً لغاز فرن الكوك ومنخفضة جداً لغاز الفرن العالى. السرعة المطلوبة يمكن تحقيقها بالنسبة المقبولة لكل منهما معاً.

يستخدم الغاز المخلوط فى معظم استخدامات الوقود الغاز فى مصانع الحديد والصلب. يمكن أن يكون هناك وحدة خلط مركزية لخلط الغاز بقيمة حرارية معينة لاستخدامه فى كل أفران المصنع أو وحدات خلط منفردة لخلط الغازات بنسب مختلفة مناسبة لمختلف الاستخدامات. ضغط الغاز المخلوط يمكن رفعه عند الحاجة بواسطة الفرن المستهلك طبقاً لتصميم الموقد.

غاز فرن الكوك المنتج فى وحدة كربنة الفحم عند درجة الحرارة المنخفضة له أعلا قيمة حرارية (5000 ~6000 كيلو كالورى/مN^3) ويستخدم كمكون من نظام إمداد الغاز للمدينة. وهو مناسب كذلك لاستخلاص الهيدروجين فى صناعة الأمونيا المستخدمة فى تصنيع الأسمدة الكيماوية.

3ـ غاز المحول : (Converter gas)

غاز المحول هو أساس خليط من CO , CO_2 وينتج فى محول المستخدم فى صناعة الصلب. عند دفع الهواء فى المحول لإزالة الكربون من الحديد الغفل، فإنه ينتج غاز المحول.



$$C + O_2 = CO_2 \quad , C + \frac{1}{2} O_2 = CO$$

غاز المحول به تركيز عالى جداً من أول أكسيد الكربون (حتى 80% خلال فترة الذروة)، فى المحولات السابقة كان يتم الحرق عند فوهة المحول نفسه (حيث يتم التخلص من السمية بتحويل CO إلى CO_2 خلال المعادلة

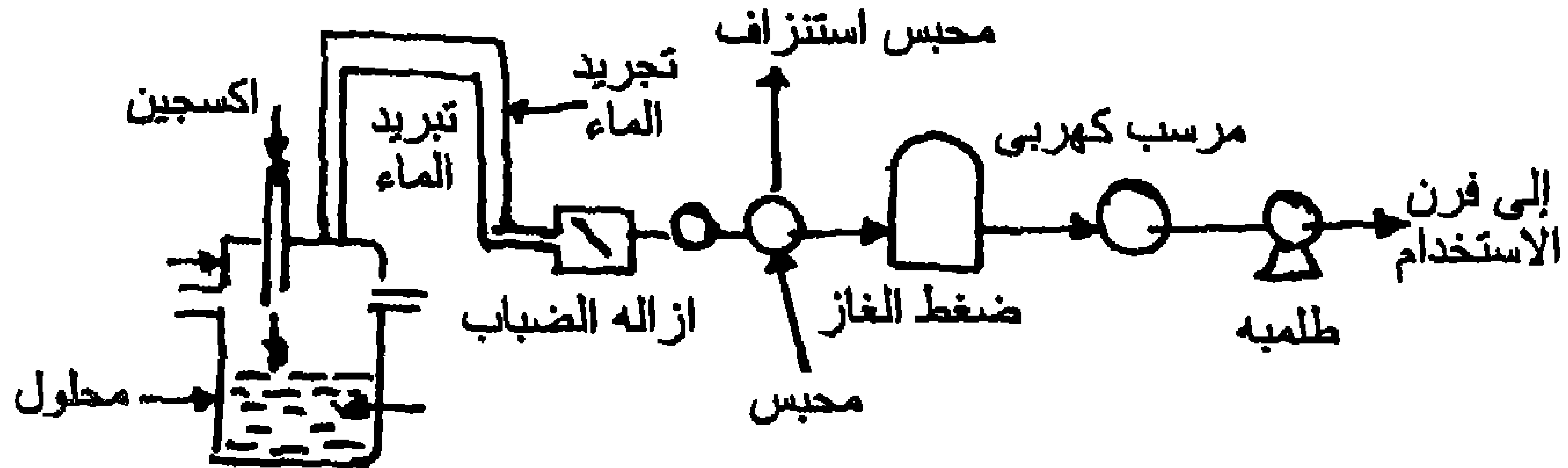


$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$$

ولكن فى الصناعة الحديثة للصلب، يتم استعادة غاز المحول كما هو بالحد من احتراقه عند فوهة المحول. يتم تبريده، نظافته من الغبار وحفظه فى حاوية للاستخدام كوقود غاز.

عند بداية دفع الأكسجين فى المحول (لإزالة الكربون من الحديد الغفل) فإن الغطاء (الذى يغطى فوهة المحول) يظل فى وضع الرفع بحيث أن يتم حرق الغاز الأولى (لمدة 2.5 دقيقة فى دورة دفع الأكسجين لمدة 20 دقيقة) والصرف فى الجو خلال

مدخنة العادم. فى لحظة وصول المحتوى من أول أكسيد الكربون فى غـاز المحـول لأكثر من 35% والأكسجين أقل من 2%. يتم تشغيل محبس التغيير لتحويل الغاز من الصرف إلى الحفظ. مخطط لنظام استعادة غاز المحول موضح فى الشكل (86).



شكل رقم (86) مخطط لاستعادة غاز المحول

العوامل المؤثرة على كمية استعادة غاز المحول:

تتوقف كمية غاز المحول التى يتم استعادتها على العوامل التالية:

- كمية إزالة الكربنة (Decarburisation) أى الكربون فى المحول.
- نسبة المعدن الساخن/ الخردة فى شحنة المحول.
- درجة الحد من الاحتراق (أى معامل حرق الهواء).
- مستوى الفتح والقفل لمحبس التشغيل.
- فترة الاستعادة.
- سعة خزان الحفظ.

كلما زادت درجة إزالة الكربون زادت كمية الغاز المنتج/ خلال صناعة الصلب. زيادة درجة الحد من الحرق يمكن تحقيقها بتشغيل المحول بأدنى فتحة للحافة مع ضبط ضغط الغطاء لمنع دخول الهواء.

يمكن تحقيق درجة عالية من الحد من الاحتراق بتشغيل المحول خلال أدنى فتحة للحافة Skirt gap، مع إحكام ضغط الغطاء لمنع دخول الهواء. هذه يكون من الصعب استمرارها بسبب مشكلة تكوين قشور معدنية (Skulling) حول فوهة المحول وصعوبة إحكام ضغط الغطاء بسبب عدم تجانس صعود الغاز. فى حالة المحول حيث الدفع من أسفل، وعمليات فقاعات الغاز الجديدة، فإن الاستعداد لتراكم القشور عند فوهة المحول قلت.

مع وضع مستوى التغير للمحبس إلى أدنى قيمة من غاز CO (عمليا 35%) فإنه يمكن استعادة أقصى كمية من الغاز.

كذلك يمكن زيادة الفترة الزمنية لاستعادة الغاز. فى دورة دفع الأكسجين لمدة 20 دقيقة، فإن استعادة الغاز يمكن عملها خلال 15 دقيقة (باستثناء 2.5 دقيقة عند كل بداية ونهاية لفترة الدفع).

أخيراً فإن خزان الحفظ يجب أن يكون بالسعة الكافية لتخزين كل الغاز الذى تتم استعادته فى دفعة أو نفخة واحدة (One Blow). أمكن فى اليابان استعادة الغاز حتى 100 متر مكعب/الطن من الصلب.

مكونات الغاز:

غاز المحول عند فترة التخزين يشمل أساساً CO , CO_2 مع قليل من النيتروجين وآثار من الأكسجين. محتوى الغاز من CO يتغير مع معدل التدفق للأكسجين ودرجة الحد من الحرق. المكونات التقليدية خلال فترة الذروة يمكن أن تكون.

%4.8 = N_2 ،%0.2 = O_2 ،%10 = CO_2 ، %80 = CO

محتوى الرماد المسموح به:

عادة، مستوى الرماد فى الغاز النظيف يجب أن يكون 10ملجرام/م^3. ولكن فى حالة عدم تشغيل المرسب الكهروستاتيكى فإنه يمكن قبول مستوى 80 ملجرام/م^3 فى كل عمليات التسخين الأخرى بالغاز باستثناء تسخين مواقد الفرن العالى. تسخين مسترجعات (مجددات) فرن الكوك قبل الإشعال السفلى (Under firing) وحيث يتم استخدام مواقد ذات قطر صغير.

القيمة الحرارية للغاز :

القيمة الحرارية للغاز تختلف من 1800 إلى 2400 كيلو كالورى/م^3 طبقاً لنسبة CO فى الغاز. يمكن زيادة متوسط القيمة الحرارية للغاز بواسطة:

- المحافظة على صغر فتحة حافة غطاء فوهة المحول.
- المحافظة على استمرار الضغط الموجب على الغطاء باستمرار.
- تكملة النفخ فى شوط واحد بدون اضطرابات.

حدود الانفجار للغاز :

بالنسبة لغاز المحول يكون حد الانفجار هو حوالى من 12.5 – 74% فى خليط الغاز – الهواء – زيادة حد الانفجار تكون بزيادة درجة حرارة الغاز.

درجة حرارة اللهب :

أقصى درجة حرارة اللهب (بدون تبادل أى المكتوم Adiabatic) لغاز المحول فى الهواء تكون حوالى 1900– 1950°م.

درجة حرارة الاشتعال:

درجة حرارة الاشتعال الفورى لغاز المحول هي حوالى 610°م فى الهواء،590°م فى الأكسجين. درجة حرارة الاشتعال تنخفض مع زيادة ضغط الغاز.

سرعة اللهب:

سرعة اللهب هى فى المجال من 0.3 – 0.4 متر فى الثانيــة (نظــام الوقــود – الهواء) ولكن فى حالة استبدال الأكسجين بديلاً عن الهواء فإن سرعة اللهب ترتفع إلى 5–10 أضعاف هذه القيمة. سرعة اللهب ترتفع إذا كانت درجة الحرارة الأولية لخليط الاحتراق زائدة.

خصائص الاحتراق للغاز :

الغاز المحمل بالغبار يحترق بلهب أصفر، ولكن الغاز الخالى من الرماد يحتــرق بلهب يميل إلى الزرقة. فى حالة قلة الإمداد الأولى بالهواء عندئذ فإنه يحترق بلهــب طويل كسول معطياً معدلاً قليلاً لانطلاق الحرارة. عند الحرق مع الهواء الزائد، فإنــه يعطى لهباً قصيراً كثيفاً مع معدل كبير لإطلاق الحرارة.

السمية :

بسبب التركيز العالى لغاز CO، فإن غاز المحول يكون شــديد الــسمية. حــدود التركيز المسموح بها لغاز CO فى الهواء هى 24 جزء فى المليون فقط.

الاستخدام:

يمكن استخدامه فى معظم أفران صناعة الصلب مثل الغلايات، الأفــران الــدوارة لتحميص الحجر الجيرى والدولوميت، برك النقع (Soaking pits) ومواقــد الفــرن العالى، أفران الكوك، الإشعال السفلى.

الفصل الثلاثون
غاز الفحم من عمليات تغويز الفحم
Coal gas from coal gasification processes:

30

تتضمن صناعة الغاز المنتج وغاز الماء عدم اكتمال التغويز للفحم/ الكوك. كذلك فإنه عند استخدام الكوك كمادة خام، فإن التغويز يتضمن مرحلتين وهما، كربنة الفحم لإنتاج الكوك ثم التغويز الجزئى (عند كفاءة تغويز منخفضة).

التغويز الكامل/ الكلى للفحم فى مرحلة واحدة (باستخدام عمليات مثل Winkler Kopper – TotzekK Lurgi) يعظم من تحويل الفحم إلى وقود غاز ويقلل من تكوين القار. كفاءة التغويز لهذه العمليات تكون مرتفعة وهى مناسبة لمجال متسع من مادة التغذية. الغازات المنتجة بواسطة وحدة التغويز (Gasifier) تستخدم أساساً كوقود وكمصدر لاستخلاص الهيدروجين لصناعة الأمونيا فى مصانع السماد.

تنقسم وحدات التغويز (Gasifiers) إلى:

– وحدة التغويز القديمة. – وحدة التغويز من الجيل الجديد كذلك فإن وحدات التغويز الجارية تنقسم إلى :

وحدة التغويز ذات الطبقة الثابتة (Lurgi process)

وحدة التغويز ذات طبقة التميؤ (Winkler process)

وحدة التغويز ذات الطبقة المحتجزة (Koppers- Totzek)

الوحدات السابق ذكرها هى أهم وحدات للتغويز جارى استخدامها.

وحدات التغويز من الجيل الثانى هى أساساً لاستخلاص وصناعة الغاز وتنقسم إلى ثلاث مجموعات وهى:

مجموعة رقم (1) مثل عملية التغويز بقبول CO_2

مجموعة رقم (2) مثل عملية التغويز (HYGAS).

مجموعة رقم (3) تستخدم الفحم، التغويز فى المجال السائل.

تفاعلات التغويز :

عند درجة حرارة أعلاه من 185 °م:

تفاعل منتج للحرارة $C + O_2 \longleftrightarrow CO_2$

تفاعل ماص للحرارة (Boudard) $2C + O_2 \longleftrightarrow 2CO$

تفاعل ماص للحرارة $C + H_2O$ (بخار) $\longrightarrow CO + H_2$

تفاعل منتج للحرارة $CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$

عند درجة حرارة أقل من 1150 م° وعند ضغط مرتفع

تفاعل الميثان – منتج للحرارة $C + 2H_2 \longleftrightarrow CH_4$

تفاعل تكسير (ماص للحرارة) $CmHn \longleftrightarrow {}^{n}/_{4}\, CH_4 + {}^{m-n}/_{4}\, C$

1- عملية لورجى (Lurgi process)

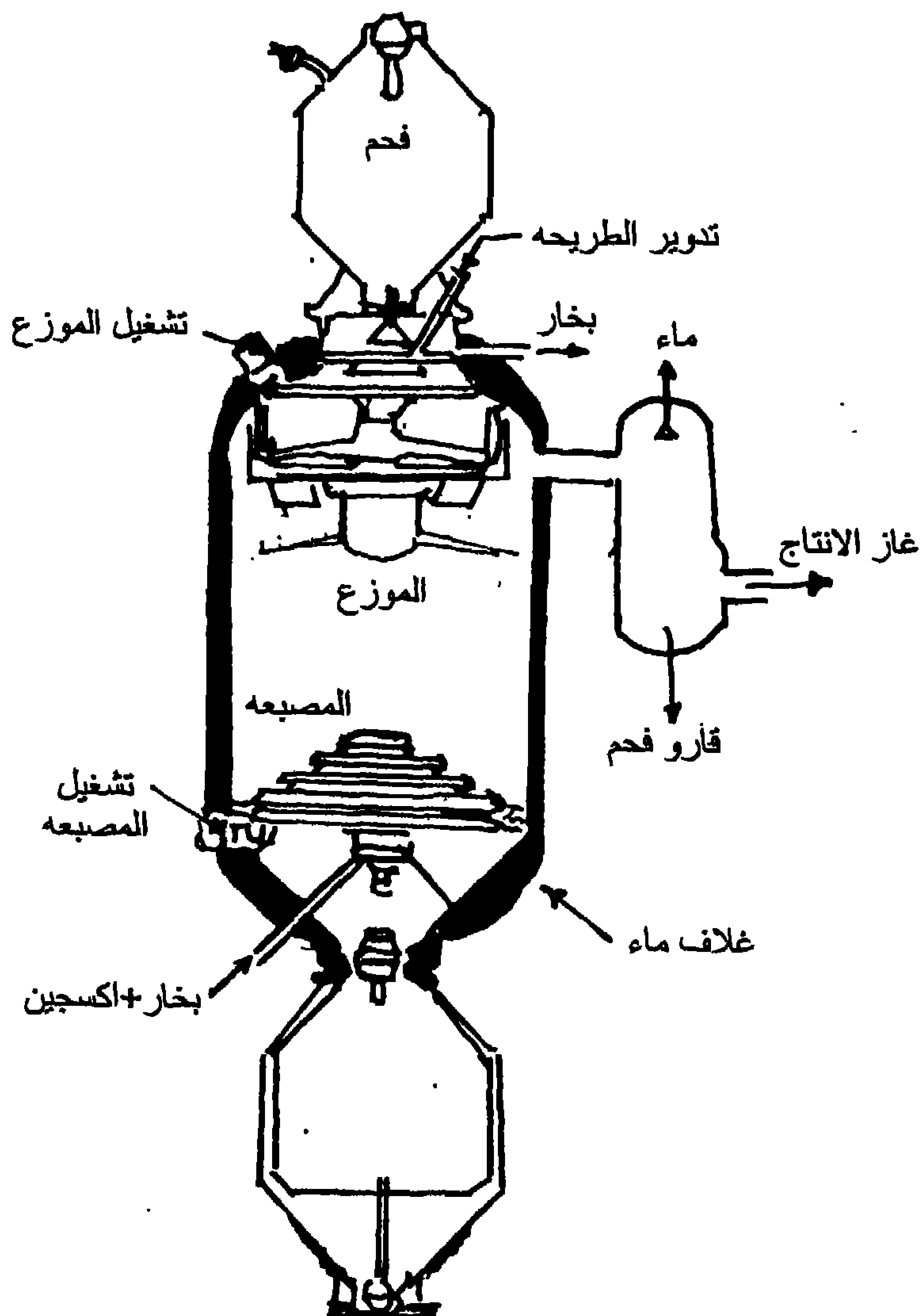
هذه عملية تغويز بالطبقة الثانية ذات المرحلة الواحدة والضغط المرتفع (20 جوى). يتكون مولد لورجى من :

- صندوق شحن وتغذية الفحم (عند القمة) حيث يتم التغذية للفحم منه من آن إلى آخر خلال نظام قادوس محكم الفتح والقفل.
- يتم الحقن فى وعاء ضغط عمودى بالتبريد بالماء حيث يتم حقن مجال التغويز (البخار + الأكسجين/ الهواء) خلال شبكة معدنية سفلية دوارة.
- الرماد الذى يصل عند القاع حيث يتم باستمرار سحب الخبث منه إلى قادوس تحت المولد مزود بمحبس.

التحسينات الحديثة فى مولد لورجى:

- موزع الفحم الدوار.
- الشبكة المعدنية ذات التبريد بالبخار.
- خلاط (قلاب) ميكانيكى للفحم ضعيف التكويك/أو الغير قابل للتكويك.

وحدة التغويز بطريقة لورجى موضحة فى الشكل رقم (87).



شكل رقم (87) التغويز الحديث بالضغط (Lurgi)

مكونات غاز لورجي:

الغاز النظيف والخالى من CO_2، البخار، الأكسجين هو

H_2 = 50% ، CO = 35% ، CH_4 = 15%

مكونات أخرى لغاز لورجى باستخدام الفحم البيتومينى (كل من الخـام والمنقـى بازالة CO_2) كالآتى (30/1) :

المكونات والخواص	الغاز الخام	الغاز المنقى
المكونات، بالحجم %		
CO_2	28	0.8
CmHn	0.2	0.2
O_2	–	–
CO	22.4	31.5
H_2	38	53.3
CH_4	10.9	13.4
N_2	0.5	0.8
القيمة الحرارية كيلو كالورى/م^3	–	3900
الجاذبية النوعية (الهواء=1)	–	0.48

تأثير ارتفاع الضغط :

الضغط المرتفع (20 جوى) فى وحدة التغويز يساعد فى تنشيط تفاعل تكوين غاز الميثان بما يزيد من محتوى الغاز من غاز CH_4. هدرجة المادة المتطايرة للفحم تحت الضغط تكون كذلك الميثان. نظراً لأن تكوين غاز الميثان هو تفاعل منتج للحـــرارة، فإن الأكسجين المطلوب لعملية التغويز يكون قليلاً. غاز لورجى بالضغط المرتفع لـــه سرعة بطيئة وبذا تقليل حمل الغبار من سطح طبقة الفحم وإمكانية استخدام فحم دقيق للتغويز. يتم تنقية الضغط المرتفع وتوزيعه خلال ماسورة لاســتخدامه فـــى تـــصنيع الأمونيا، الميثانول والوقود السائل.

كفاءة الغاز البارد فى وحدة لورجى هى 75–80% من الحرارة فى الوقود الصلب والتى يمكن زيادتها بتدوير القار المعاد (أثناء تنقية الغاز) فى وحدة التغويز. لكل واحد متر مكعب من الغاز المنتج (عند درجة الحرارة والضغط العادى)، يلزم 0.85 كيلـــو جرام من الفحم، 1.4 كيلو جرام من البخار، 0.12 متر مكعب من الأكسجين.

باستثناء الفحم متوسط التكويك وعالى التكويك، فإن كل الأنواع الأخرى للوقـــود الصلب (ذات حجم يزيد عن 2 مليمتر) يمكن استخدامها.

2– طريقة وينكلر: (Winkler process)

وحدة التغويز من نوع طبقة التميؤ عند الضغط الجوى. الوحدة عبارة عن بـــرج أسطوانى مبطن بالطوب الحرارى. يتم التغذية المستمرة بالفحم بواسطة مغذى حلزونى من قادوس الفحم المضغوط والتميؤ بواسطة التدفق الأولى فوق الشبكة الحديدية فـــى القاع. الرماد لا يحمل مع هنا البخار (عند الإزالة فى الحلزون الخارجى) يتم ســحبه خلال قاعدة المفاعل بواسطة زحافة دوارة.

درجة حرارة التغويز حوالى 800- 950°م التى عندها يتحول القار والهيدروكربونات الغازية إلى H_2, CO. الغاز المنتج يحتوى على آثار من غاز الميثان. الغاز المنتج الساخن يتم مروره خلال مرجل الاستفادة من الحرارة المهدرة (Waste heat boiler) ثم إلى الحلزون (Cyclone) ثم إلى جهاز غسيل الغاز (Scrbber) لإزالة العفار والتبريد (الحمل للغبار يكون بنسبة 20% بسبب انخفاض الضغط فى وحدة التغويز).

مكونات الغاز المنتج تكون تقريباً كالآتى:

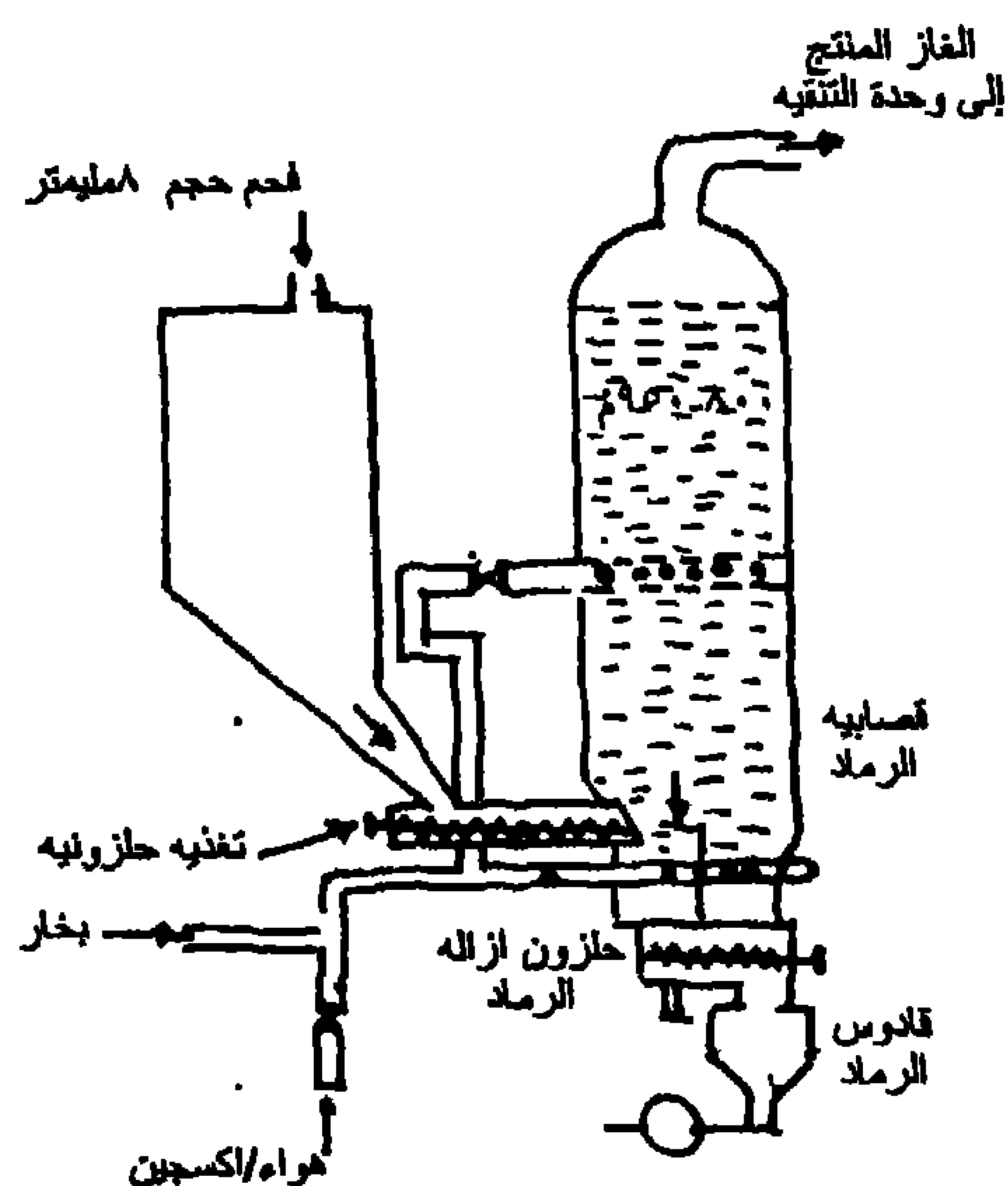
CO = 44.4%، H_2 = 36%، CO_2 = 15.7%، N_2 = 2.3%، CH_4 = 1.6%.

القيمة الحرارية الكلية = 2600 كيلو كالورى/م^3 (الجاف) عند الضغط والحرارة الجوى.

الجاذبية النوعية = 0.7 (الهواء = 1)

بسبب طبيعة الإنشاء لوحدة وينكلر للتغويز، فإن أقصى درجة حرارة يجب ألا تزيد عن 980°م، لذلك فإن الوقود المستخدم يكون محدوداً لكل من فحم اللجنيت وفحم دون البيتوميني. الفحم ذو الرتبة العالية ذات التفاعلية السريعة والنشاط العالى عند درجة الحرارة المنخفضة هذه لا يمكن استخدامه.

مخطط لوحدة التغويز رانكلر موضح فى الشكل رقم (88).



شكل رقم (88) مخطط لوحدة التغويز ونيكلر

سلبيات هذه العملية هو الحجز العالى للغبار الذى يقلل من كفاءة التغويز.

3- عملية كوبر توت زيك **(Kopper totzek process)**

هذه العملية لتغويز الفحم الجاف المطحون (أقل من 0.1 مليمتر) فى عالق (طبقة عالقة فى مائع متحرك Entrained bed) فى أكسجين (عند الضغط الجوى) فى وجود البخار. وحدة التغويز تكون فى شكل وعاء أسطوانى أفقى له نهاية قمعية ومبطن بالحراريات. يتم حقن العالق من الفحم المطحون فى الأكسجين محيطياً خلال رؤوس الموقدين. يتم إدخال البخار المحمص حول تلك الرؤوس لتغليف منقطة التفاعل وتجنب التسخين الزائد لحوائط الوعاء. يحدث التغويز عند 1600 ْم بسرعة عالية. الغاز المنتج (عند 1000 – 1300 ْم) يؤخذ خلال ماسورة التجميع عند القمة بينما الرماد يترك الخبث المنصهر من القاع.

الغاز المنتج الساخن يمر خلال مرجل الاستفادة من الحرارة المهدرة وكذلك حاجز الرماد (Dust catcher) (لإزالة نصف الرماد وعشر الفحم المحمول مع الغاز).

فى منطقة التفاعل عند درجة الحرارة المرتفعة، المادة المتطايرة للفحم تتحول إلى H_2 , CO_2 , CO. الميثان يكون بآثار قليلة جداً. مثال لمكونات الغاز المنتج طبقاً للآتى:

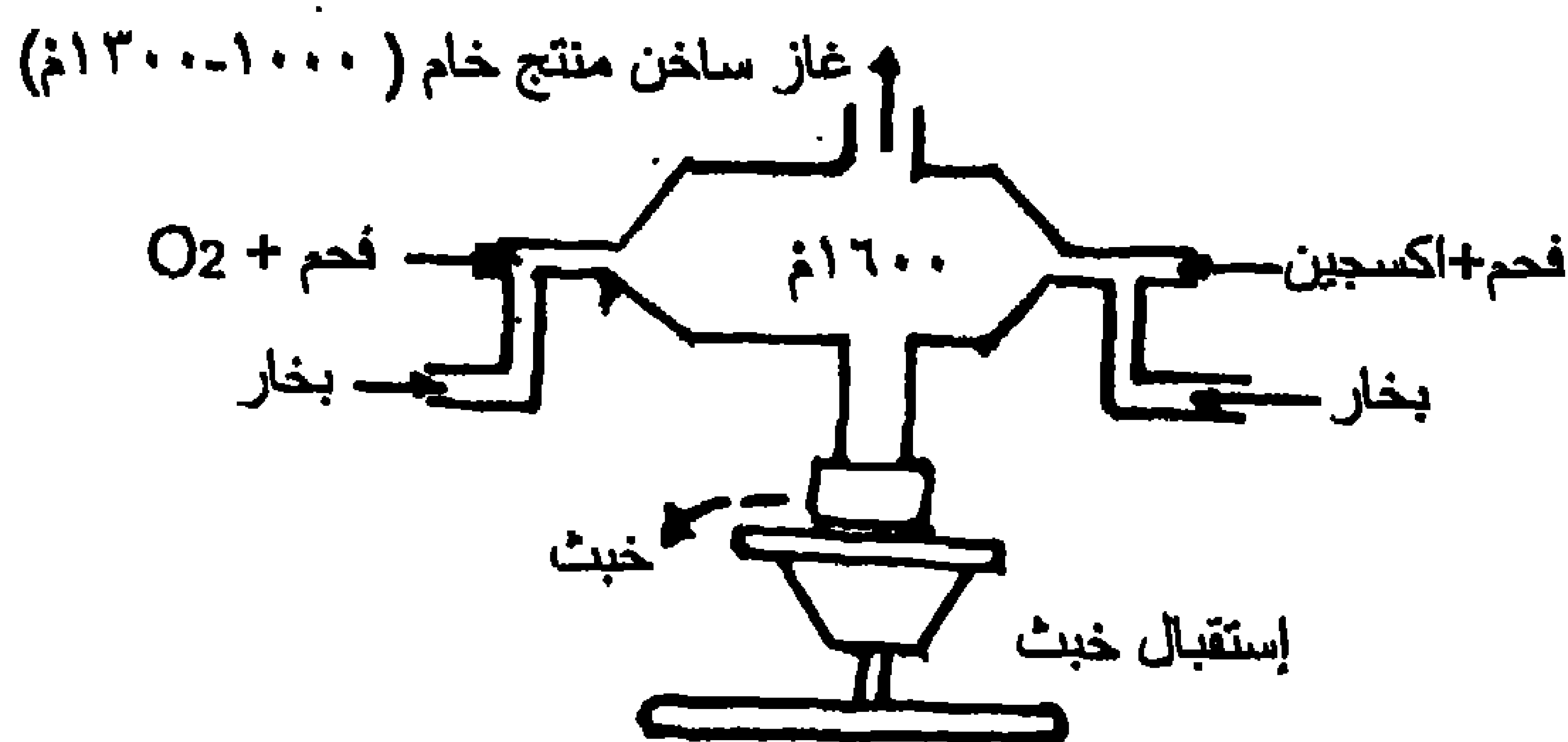
$CO = 53.3\%$، $H_2 = 31.1\%$، $H_2S+CO_2 = 12.2\%$، $N_2 = 1.3\%$، $CH_4 = 0.1\%$.

القيمة الحرارية الكلية = 2670 كيلو كالورى/م^3 (جاف)

الجاذبية النوعية = 0.76 (الهواء = 1)

بسبب الجاذبية النوعية العالية وانخفاض القيمة الحرارية، فإن الغاز لا يكون مناسباً كوقود ولكن يستخدم فى إنتاج الغاز لتصنيع الكحول الميثيلى.

كفاءة الغاز البارد لوحدة التغويز هى 67%، تحويل الكربون 97% والكفاءة الكلية (متضمنة استعادة الحرارة المفقودة هى 75.5%) مخطط لوحدة تغويز بطريقة كوبر توت زيك موضح فى الشكل رقم (89).



شكل رقم (89) وحدة التغويز كوبر – توت زيك

بيانات التشغيل :

إنتاجية الغاز = 1530م^{3}/ الطن من الفحم (الرماد = 35%)

الاستهلاك/م^{3} من الغاز = الفحم = 0.65 كجرام، البخار = 0.36 كجرام، O_2 = 0.36 متر مكعب.

مميزات وحدة التغويز كوبر توت زيك:

- تقبل كل أنواع الفحم.
- يمكن إزالة الرماد كرماد متطاير مع الغاز الخام، حيث الفصل بالسيلكون وكذلك الحجز فى شكل خبث.
- درجة حرارة التشغيل العالية تسمح بسرعة التغويز.
- عدم وجود القار فى الغاز.
- قابلية التغويز للزيوت الثقيلة.
- بساطة التصميم لوحدة التغويز.

العيوب :

- الحرارة الملموسة للغاز الخام تفقد أثناء التنظيف.
- يلزم ضغط الغاز لاستخلاص الكيماويات.

الجيل الثانى من وحدات التغويز:

- لإنتاج الغاز المخلق باستخدام درجة حرارة عالية جداً للتغويز (حتى 70 جوى)

المميزات :

- زيادة نسبة CH_4 فى الغاز.
- تفادى الضغط النهائى قبل الحقن فى خط مواسير نظام التوزيع.
- انخفاض تكاليف الإنتاج.
- التغويز على مستوى كبير.

العمليات الثلاث :

المجموعة رقم (1)

تغويز الفحم العالق فى غاز أو مائع متحرك لإنتاج الغاز المخلق الذى لــه نــسبة عالية من CH_4 ولكن لايزال يحتاج إلى تطوير، (Methanation) للاستخدام كغــاز ذو قيمة حرارية عالية فى خط المواسير.

المجموعة رقم (2) :

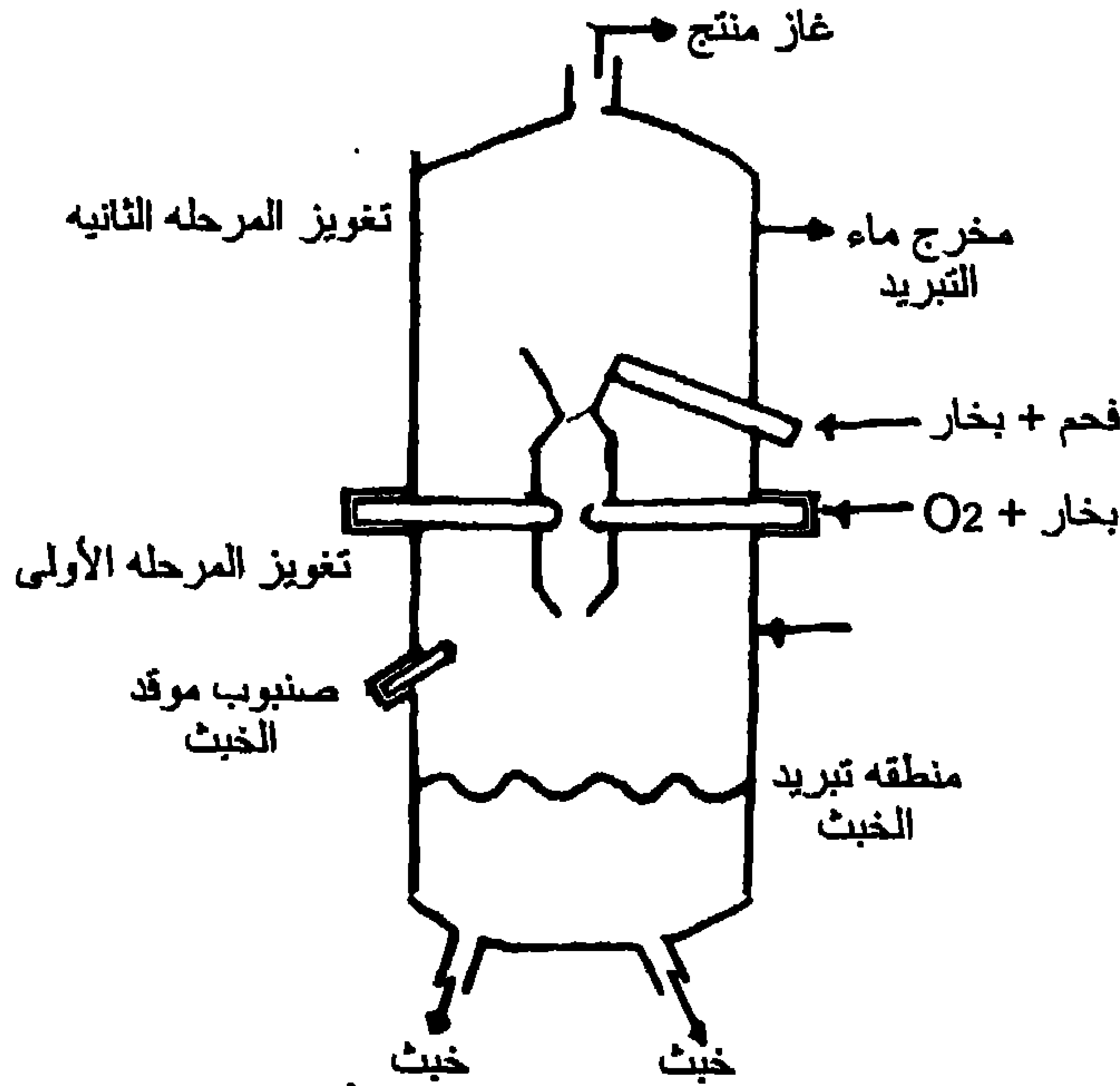
التغويز الهيدروجينى: حيث تغويز الفحم العالق في مائع متحرك مع الهيــدروجين والبخار لإنتاج غاز غنى بالميثان (CH_4) والذى لا يحتاج إلى تطوير.

المجموعة رقم (3) :

تنتج نفس نوعية الغاز كما فى المجموعة رقم (1) ولكن تغويز الفحم يتم فى مجال سائل الذى يمكن كذلك أن يساعد فى تفاعل التغويز.

وحدات تغويز المجموعة (1) : (Group (1) Gasifiers)

وهذه تستخدم مفاعل من مرحلتين يعملان عند 75 جوى. يتم حقن الفحم المطحون والبخار (أو ردغة الفحم Slurry) فى الجزء العلوى (المجال الكثيف – المجال الثــانى) للمفاعل حيث يلتصق مع الغاز الساخن الصاعد إلى أعلا (متزامناً معه) مــن الجــزء السفلى لتكوين الإضافى من CO, H_2, CH_4 عند 925 °م. القار المتبقى الذى لم يتفاعل يتم عندئذ حمله إلى الخارج من القمة مع الغاز المنتج، يتم الفصل فى الحلزون، وإعادة إدخاله قرب القاع (المرحلة الأولى) للمفاعل حيث يتم تغويزه كاملاً فى مجال مخفــف مع O_2 والبخار عند 1480 °م. يتم سحب الرماد فى شكل خبث منصهر إلى حــوض الماء أسفل المفاعل مع سحب حبيبات الخبث من آن إلى آخر خلال قــادوس المــزود بمحبس. CH_4 فى الغاز الخام حوالى 20%. مخطط لجهاز التغويز (Bi-gas) موضــح فى الشكل رقم (90).



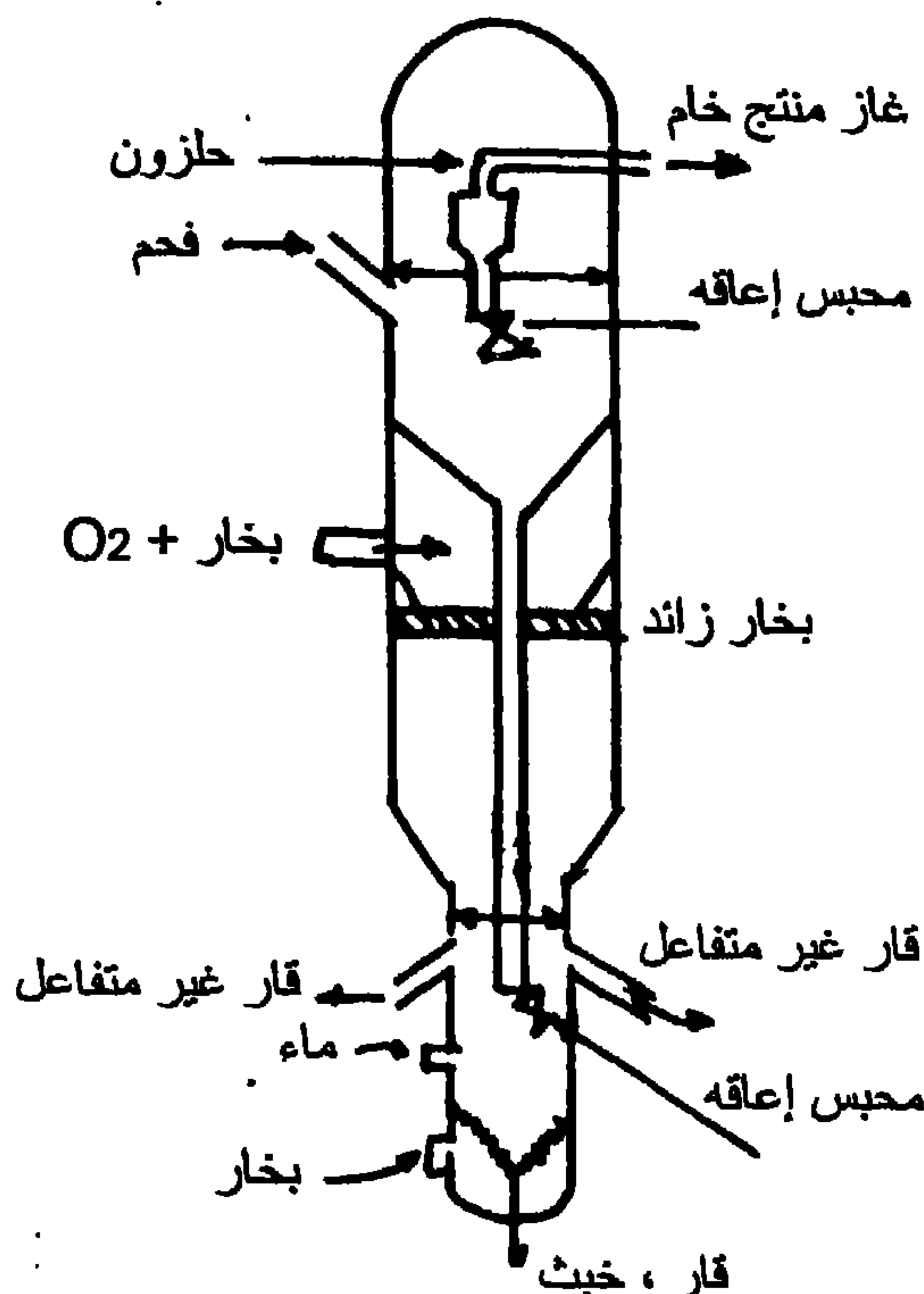
شكل رقم (90) مخطط لوحدة التغويز Bi-Gas

وحدة التغويز المصنعة : (Synthetic gasifier)

تم تطويرها بطاقة 75 طن فى اليوم فى بنسلفانيا. يتم التغذية بـالفحم المطحـون الجاف (20 فتحة منخل) من قادوس تحت الضغط إلى وحدة المعالجة المسبقة حيث يتم تميؤه (Fluidised) مع الأكسجين والبخار عند 400°م وعند ضغط 70 جوى وذلـك بهدف عدم تبخره وإفساد خواص التكويك.

القار المنتج مع المواد المتطايرة الحرة والبخار الذى لم يتفاعل يتحرك نحو المولد، حيث يتم تغويزه جزئياً فى حالة تميؤ كثيفه عند 590 – 790 ءم، ضغط 70 جـوى. القار الذى لم يتفاعل وبعض من الرماد يتم سحبه من قاع المولد بينما الغـاز الخـام (المتزامن) ذو المحتوى 22 – 23% ميثان يخرج عند القمة حيث الفصل بالـسيلكون وغسيل الماء والذى يزيل من الغاز الغبار والقار.

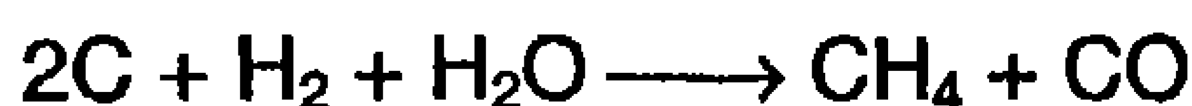
مخطط لوحدة التغويز المصنعة فى الشكل رقم (91).



شكل رقم (91) مخطط لتخليق الغاز ارتفاع 30.5 متر ، قطر 1.5 متر

عملية التغويز بقبول CO2 : (CO_2 Acceptor gasification process)

هذه العملية بواسطة الشركة المتحدة للفحم الأربكية. شحنة التغـويز هـى الفحـم والدولوميت المحمص (MgO, CaO). الدولوميت يزيل CO_2 بتكوين الكربونات ويولـد بعض من الحرارة التى تستخدم لاستمرار تفاعل الكربون – البخار المنـتج للحـرارة (Exothermic). الفحم المطحون والدولوميت المحمص يتم إدخالهما وحدة إزالة الأبخرة (Devoltaliser) وتميؤه مع البخار (والغاز من وحدة التغويز) عنـد 815 ْم وضـغط 300–310 رطل/ البوصة المربعة. التفاعل الذى يحدث هنا هو



$$2C + H_2 + H_2O \longrightarrow CH_4 + CO$$



$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$



$$MgO.\ CaO + CO_2 \longrightarrow mgO.\ CaCO_3$$

مع تقديم تلك التفاعلات، فإن الكثير من الدولوميت المستنفذ، لكونه أثقل عن القار الذى تم تغويزه جزئياً، يتحرك إلى أسفل نحو قاع طبقة التميؤ.

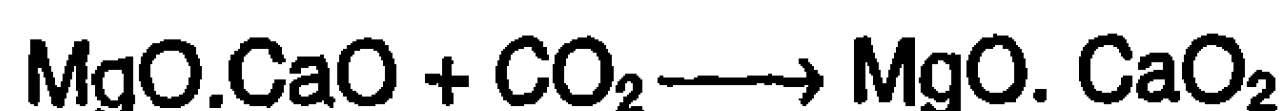
من الجزء العلوى للطبقة، يتم عندئذ إرسال القار الغير مستهلك إلى وحدة التغويز (Gasifier) حيث يلتصق مع البخار والدولوميت الذى تم تحميصه كثيراً وللسماح لحدوث التفاعل الآتى:



$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$



$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$



$$MgO.CaO + CO_2 \longrightarrow MgO.\ CaO_2$$

كمية الغاز المنتج تعود إلى وحدة إزالة الأبخرة حيث تخرج منهاكغاز خام يصاحبه القار الذى لم يتفاعل من وحدة التغويز، مع الدولوميت المستنفذ من وحدة إزالة الأبخرة ووحدة التغويز يتم إرسالها إلى المجدد حيث يتم حرق القار فى الهواء عند 1060 مْ واستخدام الحرارة فى تحميص الدولوميت قبل تدويره.

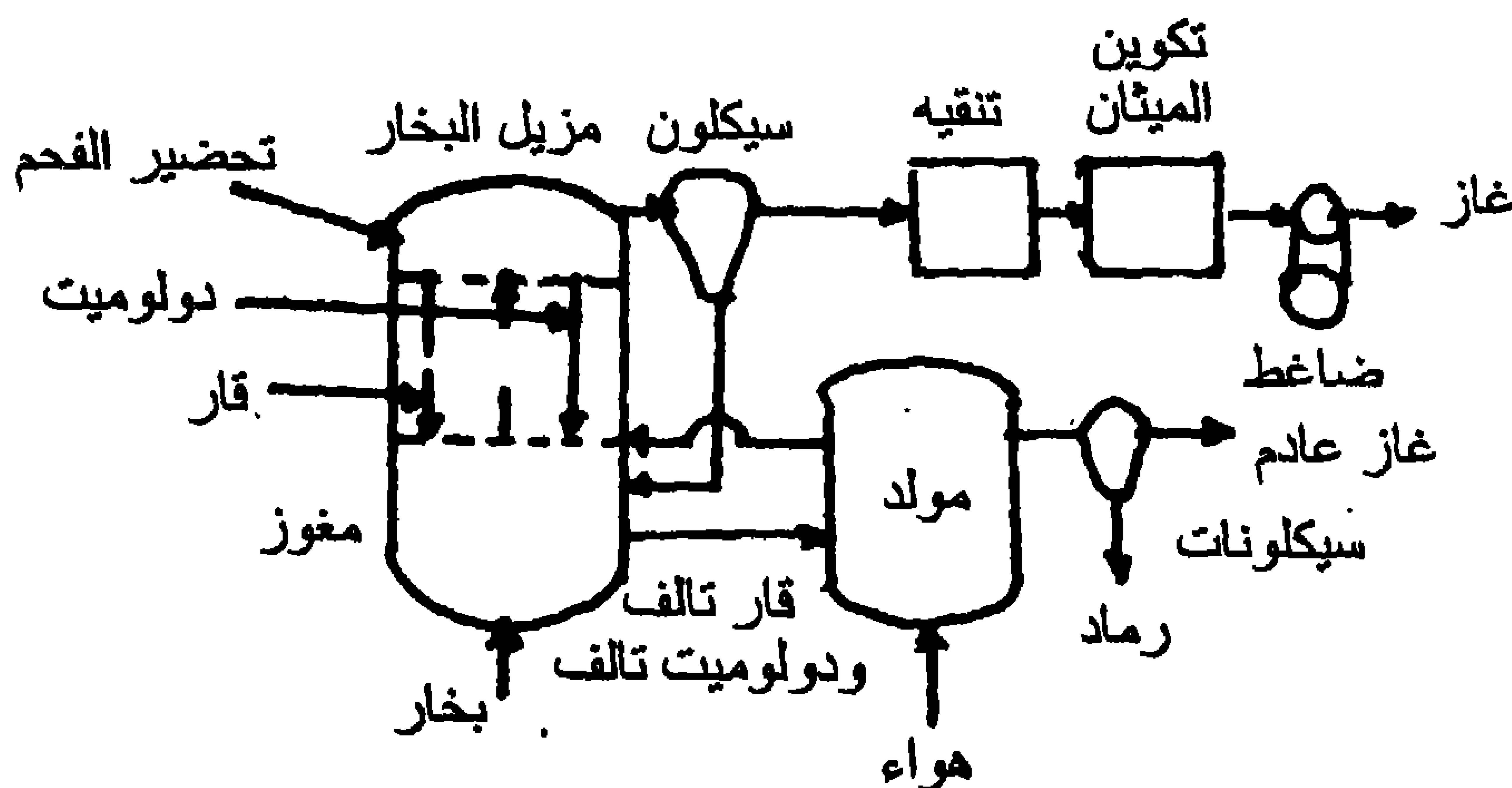
المميزات :

لا تحتاج إلى أكسجين أو هيدروجين وإنتاج غاز خالى من CO_2.

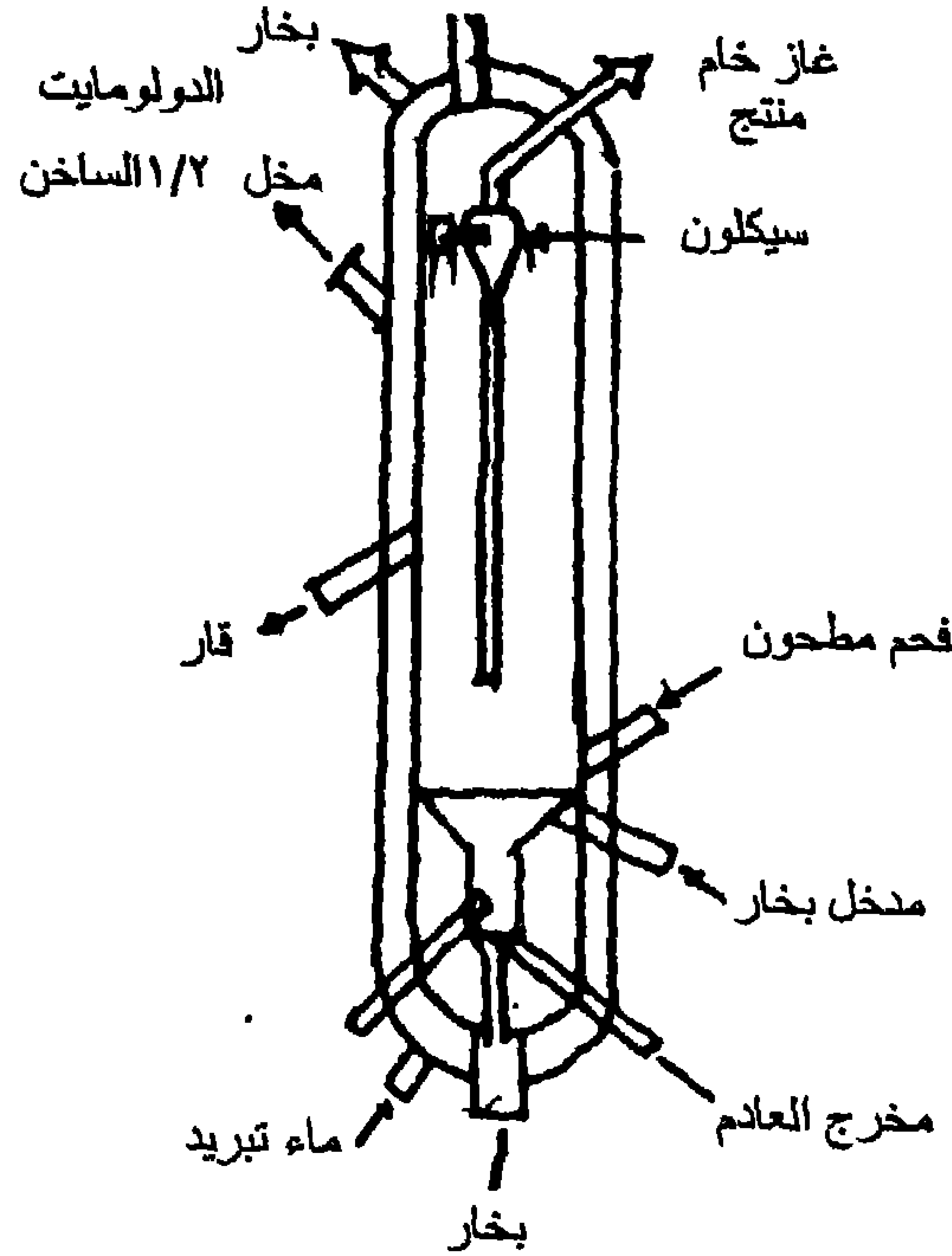
العيوب :

استخدام الدولوميت يجعل من الضرورى العمل عند درجة حرارة أقل من 870 مْ وحيث أن تغويز الفحم البيتومينى بالبخار بطئ عند درجة الحرارة هذه، لذلك، فإن العملية مثل عملية تغويز وينكلر تكون محصورة لفحم اللجنيت ودون البيتومينى.

مخطط مبسط لعملية قبول CO_2 شكل (92) ومخطط لوحدة التغويز شكل (93).



شكل رقم (92) مخطط مبسط لعملية قبول CO2



شكل رقم (93) مخطط التغويز باستخدام الدولوميت

وحدات التغويز المجموعة رقم (2) :

Group 2 casifiers (Hydro gasification)

عملية (Hygas)

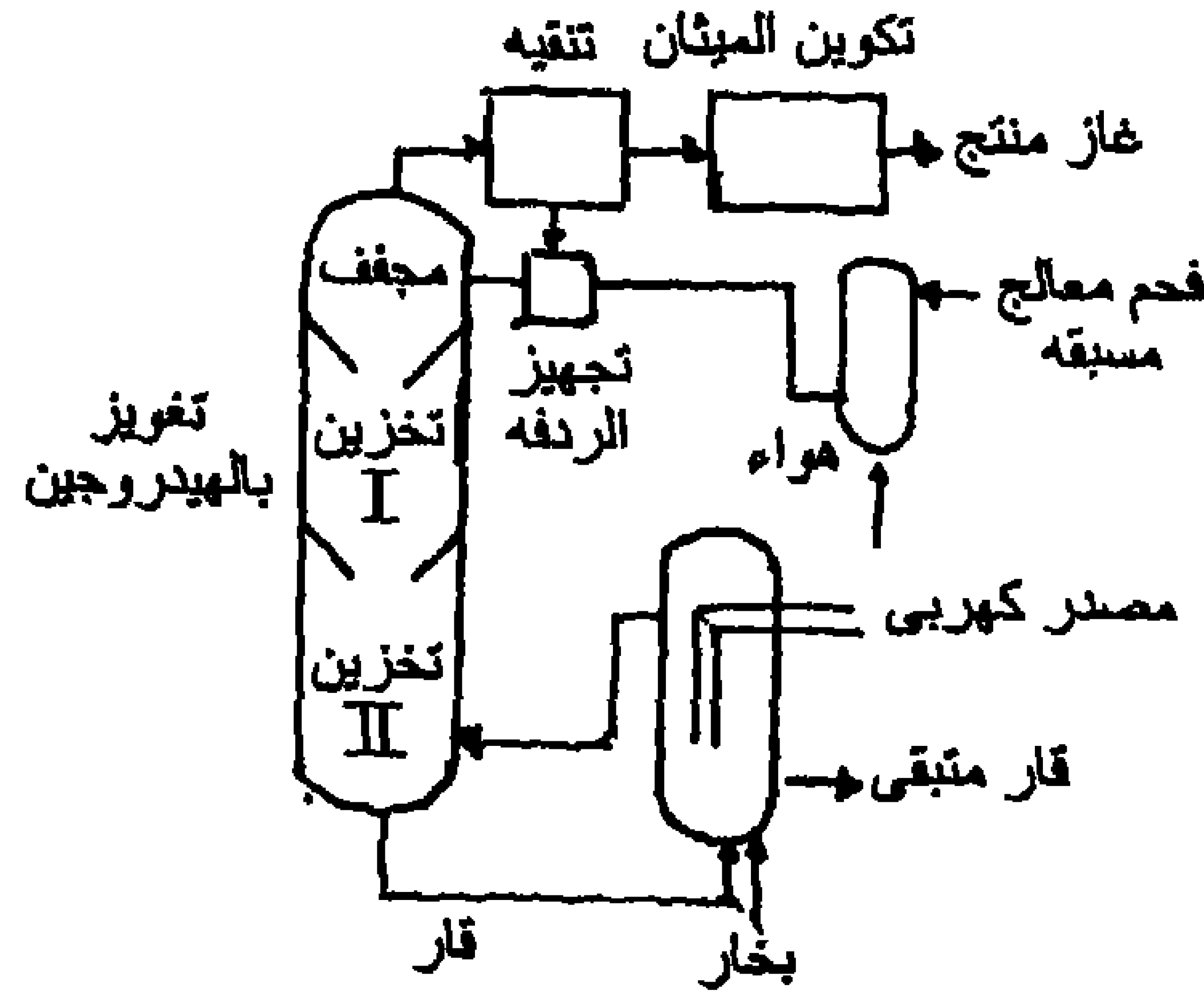
فى هذه العملية هدرجة الفحم بالبخار، الهيدروجين عند 70-100 جوى تنتج غاز خام بمكونات CH_4 = 37.4%، H_2 = 45%، CO= 13%. ولـذلك يرسـل للتنقيـة النهائية.

يتم التسخين المسبق للفحم الجاف المطحون جيداً بالهواء عند 425°م وذلك لإفساد خواص التكويك وبعد ذلك يتم تحويله إلى ردغة مع الزيت.

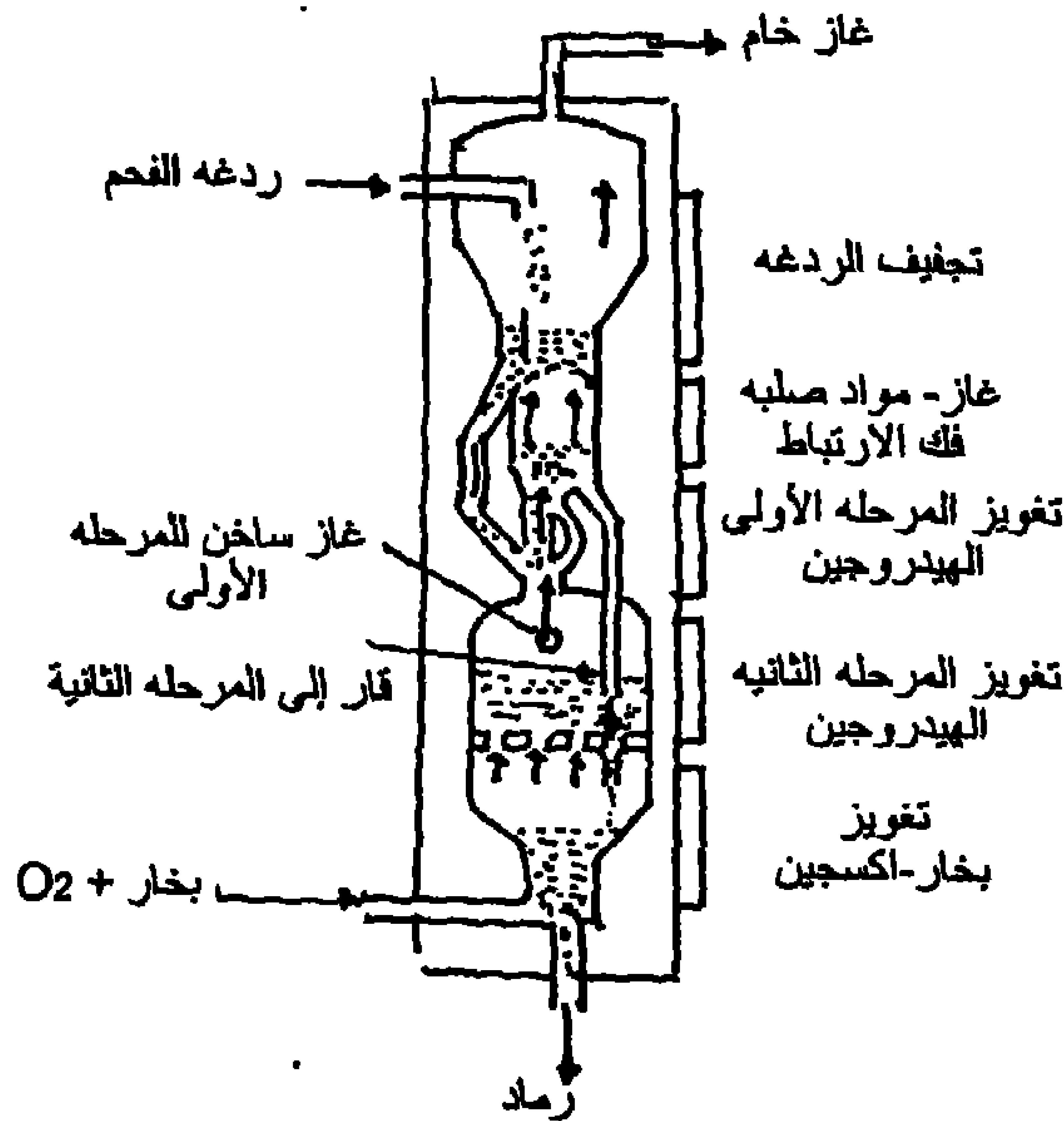
يتم ضخ الردغة (Slurry) إلى مقطع المجفف لوحدة التغويز عند 70-100 جوى، حيث يتبخر الزيت ويحمل إلى الخارج مع الغاز المنتج ويتحرك الفحم إلى أسفل خلال تيار الهيدروجين والبخار الصاعد، حيث يتفاعل فى المرحلة الأولى عند 650 عم وفى المرحلة الثانية عند 925- 980°م. الشحنة الغير مستهلكة (التى تكون 50% من شحنة

الوقود الأصلية) التى تسحب من قاع وحدة التغويز وتمر نحو مولد الهيدروجين حيث يتم التميؤ مع البخار لإنتاج CO_2+H_2 الذى يتم استعادته إلى وحدة التغويز.

مخطط مبسط لعملية (Hygas) شكل (94) علوى، مخطط لوحدة التغــويز شــكل (95).



شكل (94) مخطط تغويز الفحم بالهيدروجين



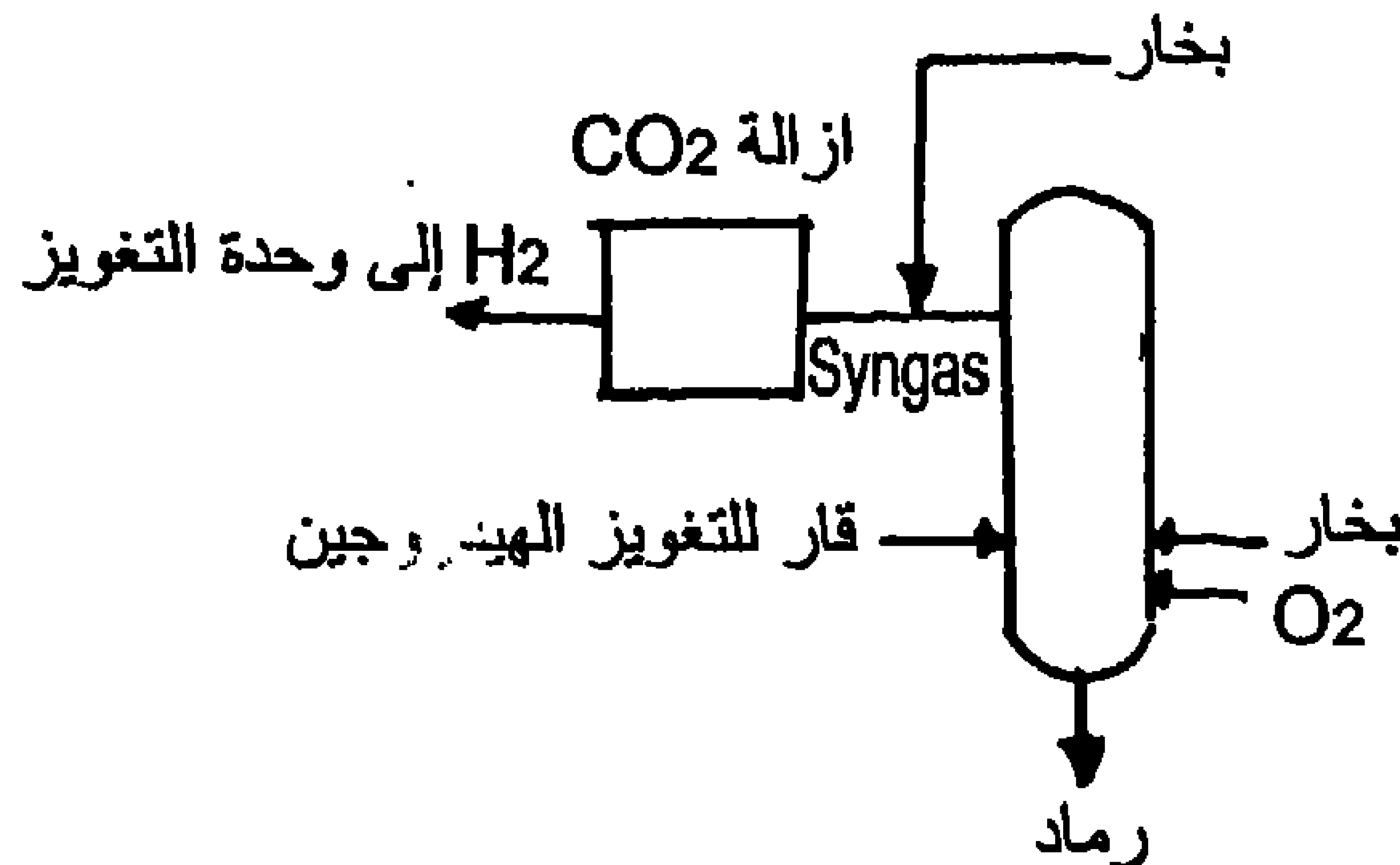
شكل (95) مخطط التغويز بالهيدروجين

مولد الهيدروجين كان يعمل باستخدام عملية كهروحرارية، حيث الحرارة للتفاعل $C+H_2O \longrightarrow C+H_2$، وذلك بتمرير تيار كهربى خلال القار المتميئ.

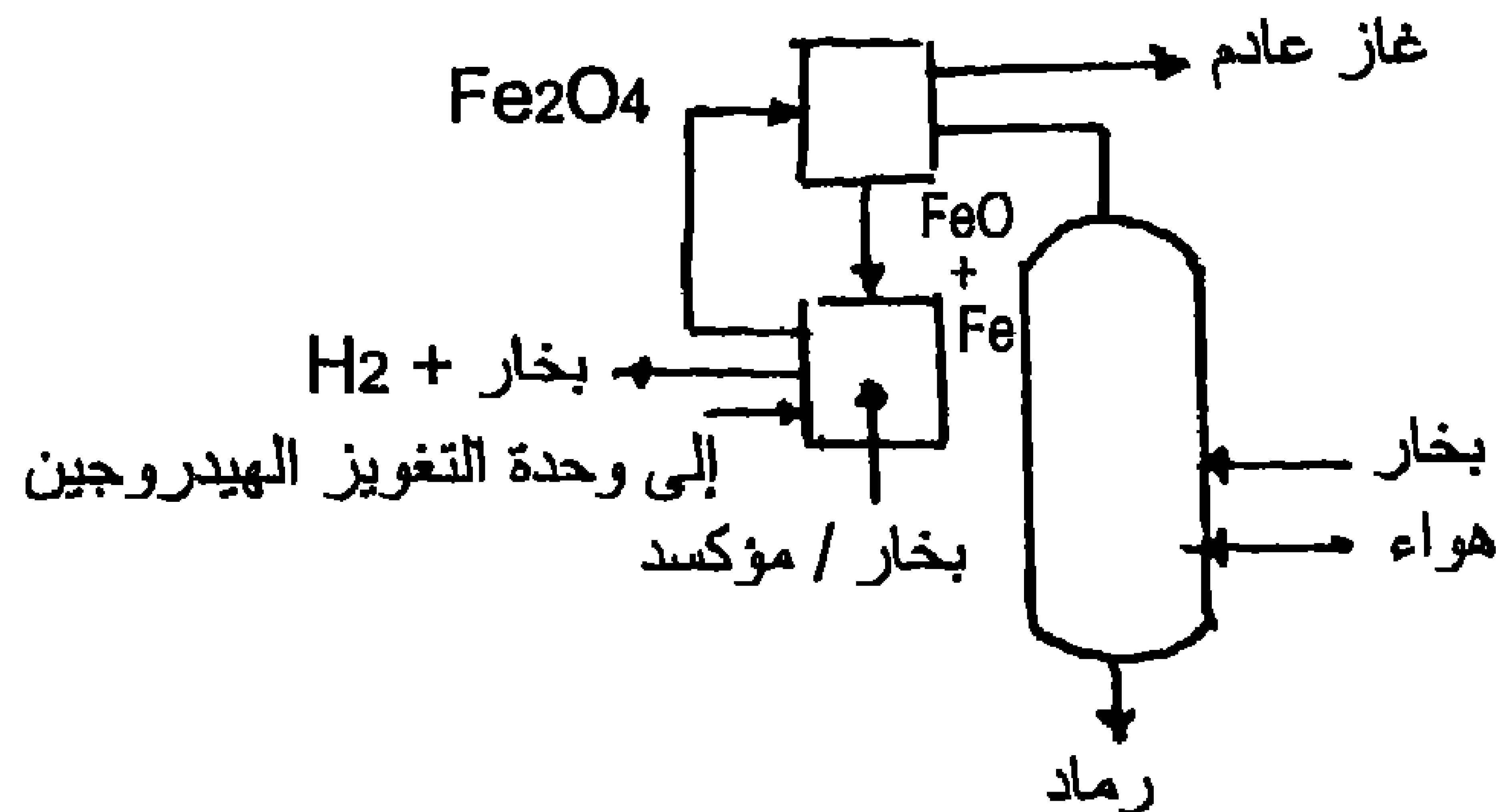
بسبب زيادة الحاجة إلى الطاقة، لذلك فإنه تم التركيز على إنتاج $(CO+H_2)$ بعملية البخار – الحديد أو بالعملية التقليدية لتغويز القار بالبخار والأكسجين.

القار الغير مستهلك من وحدة التغويز يتم تميؤه مع البخار والأكسجين فى مفاعل منفصل لإنتاج CO, H_2. يتم إثراء الغاز الخام بغاز الهيدروجين وبعد إزالة CO يعاد إلى المرحلة الثانية لوحدة التغويز الرئيسية.

من التقنيات الجيدة. يتم نقل القار الساخن من وحدة التغويز إلى وحدة إنتاج الغاز وتميؤه مع الهواء والبخار عند 1650°م وضغط 70–100جوى. الغاز المنتج يؤخذ خلال المختزل حيث يتفاعل مع الماجنتيت (Magnetite) عند 800°م، 100 ضغط جوى. $(3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2)$. الغاز العادم يتم طرده والمختزل $(FeO + Fe)$ يتم إرساله إلى المؤكسد حيث يلتصق مع البخار عند 800°م، 100 ضغط جوى، عندئذ يتم توليد Fe_3O_4 ثم عودته إلى المختزل بينما البخار + الهيدروجين يتم إرسالها إلى وحدة التغويز (Gasifier).



شكل (96) مخطط لعملية البخار الأكسجين لتوليد الهيدروجين



شكل (97) مخطط لعملية البخار الحديد لتوليد الهيدروجين.

عملية التغويز بالهيدروجين والميثان :

Hydrane gasification process:

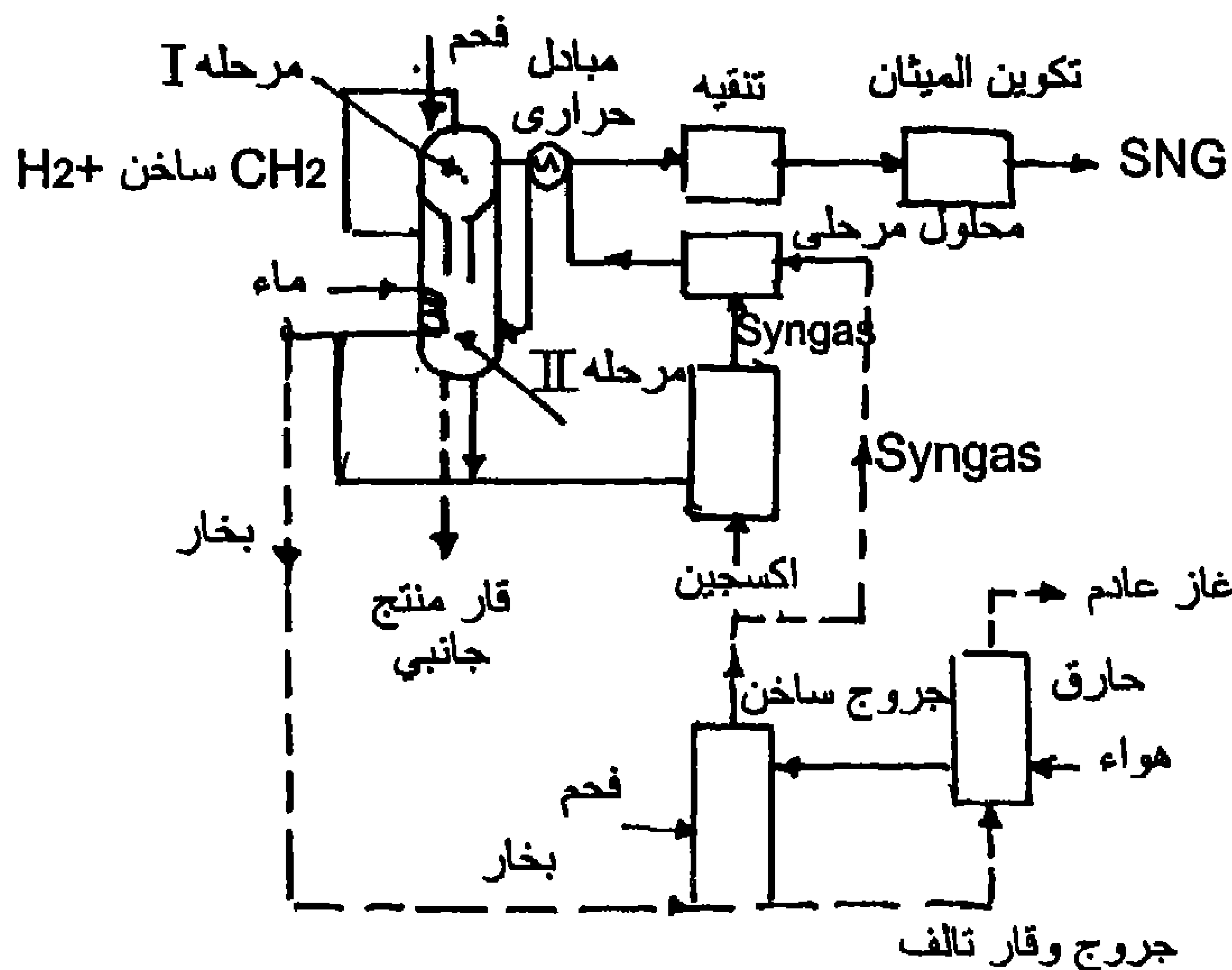
هذه عملية التغويز الهيدروجينى ذات المرحلتين والتى تشبه عملية (Hygas) ولكنها يمكن أن تقبل الفحم من الأنواع القابلة للتكويك والغير قابلة للتكويك وذلك بدون معالجة مسبقة. فى وحدة التغويز بالهيدروجين (Hydrogasifier)، يتم أولاً إزالة الأبخرة من المجال المخفف لعالق الفحم فى الغاز الغنى بالميثان والهيدروجين وذلك عند 900°م وعند ضغط جوى 100. ثم يلى ذلك التدفق فى عكس اتجاه تدفق الغاز إلى المرحلة الثانية حيث يتم تغويزه جزئياً بواسطة الهيدروجين. إحكام درجة الحرارة فىهذه المرحلة (بسبب عملية تكوين غاز الميثان). حيث التفاعل منتج للحرارة ($CO + BH_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$) يتم تحقيقه بواسطة لفائف أنابيب المياه (Water coils) التى فيها زيادة الحمل الحرارى يساعد فى توليد البخار المحمص.

الغاز الغنى بالهيدروجين للمرحلة الثانية السفلى لجهاز التغويز الهيدروجينى يكون مصدره من أحد مصدرين، وهما:

فى الطريقة الأولى (أى طريقة الأكسجين) يتم نقل القار والبخار المحمص مع O_2 إلى طبقة التميؤ لمنتج الغاز المخلق ومنتجات الغاز الناتجة يتم تحريكها خلال برج المحول وسلسلة امتصاص CO_2 قبل العودة إلى وحدة التغويز بالهيدروجين.

الطريقة الثانية (التبادلية) تنتج H_2 من الفحم والبخار مع عملية الحرارة من حامل صلب "الجروج" الجروج يأتى من محرقة منفصلة حيث يتم تحضيره بإضافة 5% من الكربون له وحرقه فى الهواء.

مخطط مبسط لطريقة التغويز بالهيدروجين والميثان موضح فى الشكل 98.



شكل رقم (98) مخطط مبسط لطريقة (Hydrane)

وحدة التغويز المجموعة رقم (3) :

فى هذه الوحدة يتم إنتاج نفس الغاز الخلق كما فى حالة وحـدات التغـويز فـى المجموعة رقم (1)، ولكن يتم تغويز الفحم فى المجال السائل والذى يعمل كذلك كعامل مساعد فى تفاعل التغويز.

الفصل الواحد و الثلاثون

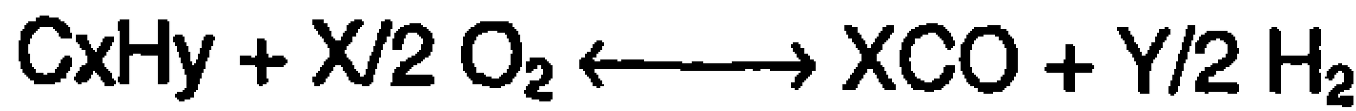
غاز الزيت من عمليات تغويز الزيت

Oil gas from oil gasification processes

31

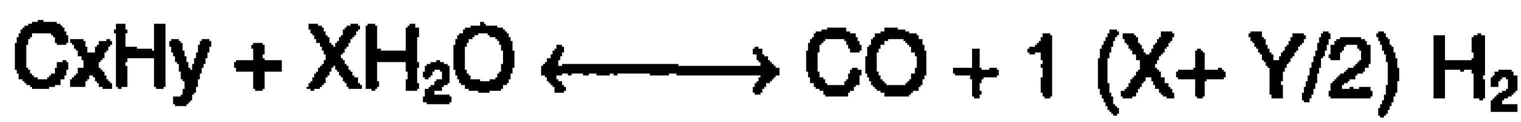
غاز الزيت يتم إنتاجه بتغويز الزيوت (من المنتجات البترولية) ويستخدم كوقود غازى أو كمصدر لتصنيع الغاز لإنتاج الأمونيا فى مصانع السماد النيتروجينى. شحنة التغذية للتغويز هى المقطرات الخفيفة والمتوسطة والزيوت الثقيلة (مع انخفاض نسبة الكربون إلى الهيدروجين H/C). تغويز الزيت يشمل التكسير، إضافة الهيدروجين أو الأكسجين وإزالة الكربون (فى شكل قار، كوك وأكاسيد الكربون) الهيدروكربونات من C_5 حتى C_{15} هى زيت سائل عند درجة الحرارة العادية.

مجال التغويز فى الأكسجين + البخار الذى يتفاعل مع الزيت كالآتى:



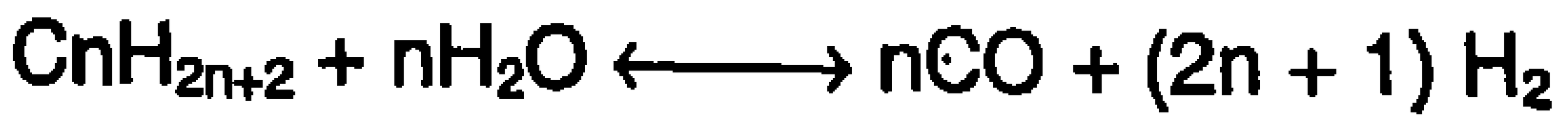
$$CxHy + X/2\ O_2 \longleftrightarrow XCO + Y/2\ H_2$$

تفاعل الأكسدة الجزئية – منتج للحرارة



$$CxHy + XH_2O \longleftrightarrow CO + 1\ (X+ Y/2)\ H_2$$

تفاعل التسخين بالبخار – ماص للحرارة



$$CnH_{2n+2} + nH_2O \longleftrightarrow nCO + (2n + 1)\ H_2$$

تكسير الهيدروكربونات ماص للحرارية.

متطلبات الحرارة للتفاعل الماص للحرارة يتم توفيرها بواحدة من ثلاث طرق.

- الطريقة الحلقية بتقسيم العملية إلى فترتين: النفخ والتشغيل.
- الطريقة المستمرة بحرق جزء من الوقود فى وحدة التغويز باستخدام الأكسجين والبخار بدلاً من الهواء والبخار.
- التسخين الخارجى بإدخال وحدة التغويز فى فرن.

عمليات تغويز الزيت تنقسم إلى الآتى:

- عملية حلقية بدون عامل وسيط مثل (Semet – Solvay process)
- عملية حلقية باستخدام عامل وسيط مثل (Segas process and onia-gegi process).

- عملية التحسين المستمرة باستخدام البخار كعامل وسيط (للنافتا)
- عملية الاحتراق الجزئى مثل : (Sheel and Texaco, koppers – totzek)

من بين العمليات السابقة فإن المهم منها هى العمليات الآتية :

Steam reforming (Naphtha), Onia-gegi, segs, smet-solvay

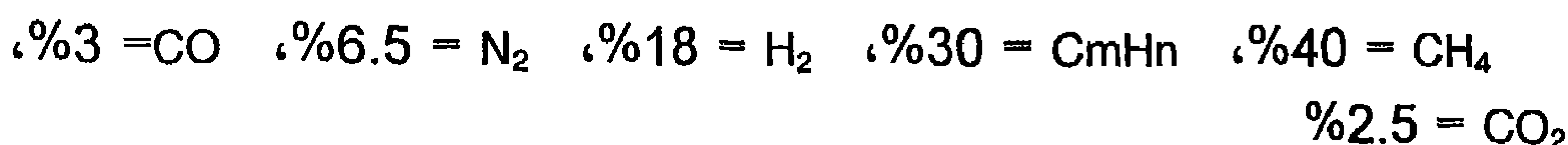
تحسين النافتا بالبخار.

عملية : (Semet – solyay)

هذه العملية الدورية الحلقية بدون عامل وسيط تنتج وقود غاز غنى وذلك بتغـويز زيت الوقود الثقيل (المازوت)/ زيت الغاز (السولار) والمقطرات الخفيفة. وإثنين مـن الأوعية التشابهية (لها غرفة تبخير علوية وغرفة التكـسير المملـوءة بمـواد ملـئ Chequour) متصلين عند القمة شاملاً وحدة التغويز. أثناء فترة التشغيل، يتم إمـرار البخار للعملية من خلال مادة الملء الساخنة لأحد الأوعية وعند التسخين المسبق يختلط مع البخار الناتج برش الزيت عند قمة نفس الوعاء. الخليط يمر إلـى أسـفل خـلال الوعاء الثانى حيث يتم الحصول على التغويز المطلوب. الكربون الذى يتكـون أثنـاء العملية يتم ترسيبه على حوائط غرفة المبخر ومواد الملء فى الوعاء الثانى. المادة من القار تخرج مع الغاز. الغاز المنتج يتم مروره خلال صندوق الغسيل والمكثفـات ثـم يرسل إلى خزانات حفظ الغاز.

خلال فترة (الاسترجاع) المنخفض، يتم إيقاف الإمدادات بالزيت والبخـار ودفـع الهواء فى عكس اتجاه الغاز فى الدورة السابقة. حرق الكربون المرسب يعيد درجـة حرارة النظام (560 – 900 ْم). يستخدم التنظيف بالبخار ما بـين مرحلـة الـنفخ (Blow) والتشغيل (Run) وكذلك التشغيل والنفخ. الدورة الكاملة تـستغرق حـوالى 4 دقائق.

المكونات التقليدية لغاز الزيت المنتج بهذه الطريقة هى كالآتى:



CH_4 = 40%، CmHn = 30%، H_2 = 18%، N_2 = 6.5%، CO = 3%،
CO_2 = 2.5%

القيمة الحرارية = 1000 كيلو كالورى/المتر المكعب (جاف)

الجاذبية النوعية (الهواء = 1) = 0.72

متطلبات البخار = 0.6 كجرام/كجرام من الزيت

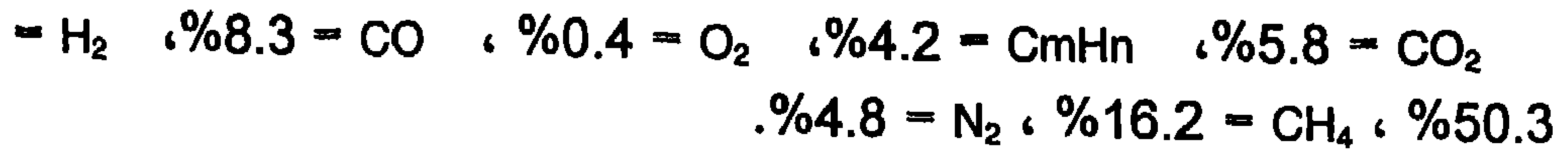
كفاءة الغاز البارد = 55% من كل الزيت.

عملية (Segas process)

هذه عملية حلقية استرجاعية بالعامل الوسيط. تتكون وحدة التغويز من ثلاث أوعية. الوعاء الأول له غرفة عالية لتبخير الزيت والقاع مملوء بمادة الملء للتسخين المسبق بالبخار. الوعاء الأوسط يحتوى العامل الوسيط (المجنيزيا مع 1% جير كعامل تنشيط) والوعاء الأخير يكون مملوء بمادة الملء للتسخين المسبق للهواء.

أثناء دورة التشغيل، يدخل البخار نحو قاع سخان البخار المسبق ويتم رش الزيت فى غرفة التبخير. خليط البخار عالى التحميص وأبخرة الزيت يمر إلى أسفل خلال غرفة العامل الوسيط حيث يحدث التغويز. الغاز الساخن يتم إرساله إلى الوعاء الأخير وذلك للتسخين المسبق للهواء أثناء عملية النفخ. أخيراً، يدخل الغاز صندوق الغسيل والمكثف. أثناء عملية نفخ الهواء، فإن الهواء يسرى فى إتجاه معاكس للغاز خلال فترة التشغيل (Run period). رواسب الكربون على العامل الوسيط وحوائط غرفة التبخير يتم حرقها. يتم الإمداد ببعض زيت التسخين فوق غرفة العامل الوسيط لاستمرار درجة الحرارة 1000 ْم. الغاز العادم يتدفق نحو وحدة التسخين المسبق للبخار وعادم حرارة الغلاية.

زمن الدورة حوالى 4 دقائق وكل زيوت الوقود يمكن استخدامها كشحنة غذاء لإنتاج غاز الزيت بقيمة حرارية 4500 كيلو كالورى/المتر المكعب (مثل غاز فرن الكوك). المكونات العادية لغاز الزيت المنتج بهذه الطريقة كالآتى:


CO_2 = 5.8%، CmHn = 4.2%، O_2 = 0.4%، CO = 8.3%، H_2 = 50.3%، CH_4 = 16.2%، N_2 = 4.8%.

القيمة الحرارية الكلية = 4700 كيلو كالورى/ المتر المكعب (جاف)

الجاذبية النوعية (الهواء = 1) = 0.52

هذا الغاز يمكن استخدامه بديلاً عن غاز الفحم فى إمدادات الغاز للمدينة للاستخدام فى تسخين الأفران المنزلية.

طريقة : (Onia – gegi)

هذه كذلك طريقة حلقية باستخدام العامل الوسيط تشبه الطريقة (Segas). وهى تستخدم النيكل كعامل وسيط وتنتج غاز الزيت بقيمة حرارية حوالى 4500 كيلو كالورى/ المتر المكعب. وجاذبية نوعية 0.5. ويمكن استخدامه بدلاً من غاز الفحم فى نظام إمدادات الغاز للمدينة.

البخار لإعادة تشكيل النافتا : (Steam reforming naphtha)

النافتا التى أزيل منها الكبريت يتم تغويزها/ تشكيلها باستخدام البخار فى مفاعل أنبوبى به النيكل كعامل وسيط.

نظراً لأن الكبريت يسبب تثبيط نشاط النيكل كعامل وسيط، فإنه يلزم إزالة الكبريت من النافتا قبل إعادة تشكيلها بالبخار.

المفاعل الرئيسى لإعادة التشكيل/ التغويز يكون فى شكل ثلاثة صفوف من الأنابيب الصلب المعبأة بالعامل الوسيط. يتم تسخينها فى فرن عند 960°م. الغازات العادمة تستخدم فى توليد بخار الحرارة الفاقدة عند 20 جوى، تحميص بخار التفاعل والتسخين المسبق لهواء الحرق.

خليط بخار النافتا الخالى من الكبريت، وفائض الهيدروجين والبخار السابق تسخينه يدخل المفاعل من القمة. يتم التفاعل عند ضغط حتى 28 جوى ودرجة حرارة حتى 840°م.

فى وحدة تصنيع غاز المدينة، يترك الغاز المفاعل عند 700°م وعند ضغط 19 جوى. الحرارة المحسوسة للغاز يتم استخلاصها فى غلاية الفاقد الحرارى. يتم عندئذ تمريره خلال المحول ($CO+H_2O$ <-----> CO_2+H_2)، حيث ينخفض CO إلى 3%. الحرارة المدركة للغاز يتم استخلاصها فى غلاية الفقد الحرارى، المقتصد (Economiser) ووحدة التسخين المسبق للنافتا وذلك قبل التبريد والغسيل بمحلول الكربون لإزالة CO_2. أخيراً يتم إثراء الغاز (بالغاز الطبيعى/ غاز التكرير) وإمداده إلى المستهلك للاستخدام كوقود غاز. عند الرغبة فى إنتاج غاز مخلق فإنه يتم استخدام وحدة إعادة تشكيل ثانية (Secondary Reformer) لإعادة صياغة الغاز الخارج من وحدة إعادة التشغيل الأولى. يتم خلط الهواء مع الحرق الأولى للغاز كجزء من حرق ورفع درجة حرارة الغاز إلى 200°م التى عندها يتم استكمال عملية إعادة التشكيل فوق عامل وسيط خاص من النيكل. الغاز الذى يترك وحدة إعادة التشكيل الثانية عند 900°م. يتم عندئذ تمريره خلال غلاية الفقد الحرارى قبل المعالجة التالية لتصنيع الأمونيا. إعادة تشكيل النافتا بالبخار تتم غالباً لإنتاج وقود الغاز وجزئياً لتحليق الغاز لإنتاج السماد.

عملية الاحتراق الجزئى (عملية شل للتغويز)

PARTIAL COMBUSTION PROCESS (SHELL GASIFICATION PROCESS)

هذه العملية تستخدم أساساً فى إنتاج غاز التصنيع وكذلك وقود الغاز، وهى عملية مستمرة، وغير مستخدمة للعامل الوسيط، ذاتى الحرارة (Autothermic).

شحنة الغذاء من الأكسجين والبخار يتم التسخين المسبق لكل منهما على حدة. إلى حوالى 300 ْم ثم جمعهما معاً فى المفاعل الذى هو أساساً موقد حيث الأكسجين والبخار يتم خلطهم فى الحال قبل الاحتراق الجزئى وحدوث اضطراب فى الغرفة. المفاعل الأسطوانى المبطن بالطوب يعمل عند 1000- 1500 ْم وضغط من 10-40 جوى. الغاز الخارج هو خليط من CO_2, CO, H_2 وكمية صغيرة من غاز الميثان وكربون صلب (الذى يزال بالغسيل بالماء). يتم تحويل CO بالمناوبة وتتم إزالة CO_2. الغاز الساخن الذى يخرج عند 1000- 1200 ْم ينتج البخار فى غلاية العادم الحرارى.

مكونات وخواص الغاز المنتج (باستخدام الشحنة من النافتا) كالآتى:

CO_2 = 4.8%، CO = 41.8%، H_2 = 51.7%، CH_4 = 0.3%، N_2 = 1.4%.

القيمة الحرارية الكلية = 2870 كيلو كالورى/م^3 (جاف)

الجاذبية النوعية (الهواء = 1) = 0.52

كفاءة الغاز البارد = 84% من شحنة الغذاء.

تكلفة الإنشاءات الرأسمالية مرتفعة.

عملية الهدرجة : (Hydrogenation process)

يستخدم التكسير الهيدروجينى للزيت الخام أو زيت الوقود الثقيل (المازوت) لتغويزه فى هذه العلمية وغاز الزيت المنتج يمكن استخدامه كوقود غاز ثرى أو إعادة التشكيل لتصنيع الغاز أو مكون الغاز فى غاز المدينة.

الشحنة السابق تسخينها والغاز الغنى بالأكسجين يتم تغذيتهما إلى مفاعل التميؤ بطبقة الكوك عند 700- 900 ْم وحتى 50 ضغط جوى حيث يحدث تكسير للمواد الأليفاتية (Aliphatics) والمواد الأروماتية (Aromatics) يحدث لها إزالة الألكلة (Dealkylation) لإنتاج البنزين (C_6H_6)، التولوين ($C_6H_5CH_3$) والنفتالين ومنتجات جانبية.

مكونات الغاز والخواص (المنتج بواسطة هدرجة الزيت الخام) هى كالآتى:

CO_2 = 0.2% ، CmHn = 0.3% ، CO = 2.9%، H_2 = 36.3%،
CH_4 = 45.9% ، C_2H_6 = 13.5% ، N_2 = 0.9%.

القيمة الحرارية الكلية = 7800 كيلو كالورى/متر مكعب (جاف)

الجاذبية النوعية = 0.44 (الهواء = 1)

كفاءة الغاز البارد = 73% من شحنة الغذاء.

يتم استعادة البنزين والتولوين والنفتالين كمنتجات جانبية.

ملحق رقم (1):

كيمياء الهيدروكربونات
Hydrocarbons

(1)

الهيدروكربونات هي مواد تتضمن فقط الكربون والهيدروجين. بسبب قدرة ذرة الكربون على اقتسام تكافؤ واحد أو أثنين أو ثلاثة مع ذرة كربون أخرى وبسبب رغبة الارتباط الشديدة بين الكربون والهيدروجين ووصلات الكربون (Carbon bonds) المتاحة، فإن أعداد المركبات من الهيدروكاربون كبيرة جداً.

كلا من الغاز الطبيعى والبترول هما المصدر الرئيسى للهيدروكربونات. الهيدروكربونات من تلك المصادر تعمل كمادة أولية لآلاف الكيماويات العضوية، بما فيها تلك المواد من صناعة الشعيرات المخلقة، البلاستك، الراتنجات، مواد اللصق. الفحم هو المصدر الرئيسى لمواد الهيدروكربون، وخاصة الهيدروكربونات الأرومانية (Aromatic) مثل (Anthracene , naphthalene , Benzene).

التصنيف: يوجد تسعة أنواع رئيسية من المركبات الهيدروكربونية من وجهة نظرية البناء وهى موجزة فى الجدول رقم (2)، المصطلحات فى الجدول رقم (1).

جدول (1/أ) خواص الهيدروكاربونات النموذجية

الهيدروكاربون	الرمز الكيماوى	وزن المعادلة	الجاذبية النوعية	نقطة الانصهار م°	الغليان م°
1	2	3	4	5	6
البارافينات Paraffins					
Methane ميثان	CH_4	16.03	0.558	184 -	161.4-
Ethane إيثين	CH_3CH_3	30.05	1.049	172 -	88.3 -
Propane بروبين	$CH_3CH_2CH_3$	44.06	1.558	189.9-	44.5 -
n-butane ن-بيوتين	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	58.08	0.601	135-	0.6
Isobutane أيزوبيوتين	$(CH_3)_3CH$	58.08	0.603	145-	10.2-
n-Pentane ن-بنتين	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	72.09	0.631	131.5-	36.2
I-Pentane i- بنتين	$(CH_3)_4C$	. 72.09	-	20-	9.5
Isopentane أيزوبنتين	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	72.09	0.621	159.7 -	28

Hexanes هكزين					
6-	-	0.654	86.11	$(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$	B-Methyl pentane
58.1	35.1-	0.668	86.11	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$	B,Y-Dimethyl butane
64	-	0.676	86.11	$CH_3CH\ (C_2H_5)_2$	B-Ethyl butane
69	14.3 -	0.660	. 86.11	$CH_3\ (CH_2)_4CH_3$	n-Methyl pentane
49.7	18.2-	0.649	86.11	$(CH_3)_3C(C_2H_5)$	B-B-Dimethyl butane
98.4	90.5-	0.684	100.12	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	n-Heptane
125.8	56.5-	0.704	14.114	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	n-Octane
150.6	51-	0.718	128.16	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	n-Nonane
174	32-	0.73	142.17	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	n-Decane
(Olefins) أوليفينز					
103.8 -	169.4-	0.978	28.03	$CH_2 : CH_2$	Ethylene- إيثلين
47 -	85.2 -	1.498	42.05	$CH_3CH: CH_2$	Propylene بروبيلين
5-	13-	0.6	56.10	$C_2H_5CH: CH_2$	α- بيوتيلين -α butylene
3	127 -	-	56.10	$CH_3CH:CHCH_3$	β- بيوتيلين -β Butylene
6-	-	-	56.10	$(CH_3)_2C: CH_2$	Isobutylene
40	-	-	70.08	$(CH_3)_2CHCH:CH_2$	Iso amylene (α)
64.1	98.50	0.683	84.09	$C_4H_9CH:CH_2$	Hexene
99	-	-	98.18	$CH_3(CH_2)_4CH:CH_2$	Heptene
Acetylenes أسيتلينز					
83.6 -	81.8 -	0.906	26.02	CH:CH	Acetylene أستيلين
27.5 -	104.7 -	0.660	. 40.03	$CH_3C:CH$	Methyl acetylene
18.5	130 -	0.668	54.05	$C_2H_5C:CH$	Ethyl acetylene
40	95-	0.722	68.06	$C_3H_7C:CH$	n-propylacetylene
29.3	-	0.685	68.06	$(CH_3)_2CHC:CH$	Isopropyl actylene
Diolefins داي أوليفين					
-	-	-	50.02	CH:CC:CH	Butadiyne
85	6-	0.805	87.05	$CH:CCH_2CH_2C:CH$	Bipropary
Cycloparaffins سيكلوبارافينز					
34-	126.6-	0.72	42.08	C_3H_6	Cyclopropane
11.5	50 -	0.703	56.1	C_4H_8	Cyclobutane
49.5	93.3-	0.745	70.13	C_5H_{10}	Cyclopentane
81.4	6.5	0.779	84.09	C6H12	Cyclohexane
118	-	-	98.81	C7H14	Cycloheptane
Cycloolefins					
3	-	0.693	54.05	$CH_2\ CH_2CH:CH$	Cyclobutene

45-	-	0.775	68.06	$CH:CH\ CH_2\ CH_2\ CH_2$	Cyclopentene
83.3	103.7-	0.810	82.14	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH:CH$	Cyclohexene
Cyclodiolefins					
42.5		0.805	66.05	$CH_2CH:CH:CH$	Cyclopentadiene
68.5	-	-	80.12	C_6H_8	1,2-Cyclo hexadiene
177	96.9 -	0.842	136.23	$C_{10}H_{16}$	Limonene
Benzoids					
80.1	5.5	0.879	87.11	C_6H_6	Benzene
110.8	95-	0.866	92.13	C_7H_8	Toulene
144	25-	0.881	106.16	C_8H_{10}	O-xylene
139.3	47.4-	0.867	106.16	C_8H_{10}	M-xylene
138.5	13.2	0.861	106.16	C_8H_{10}	P-xylene
136.2	94.4-	0.867	106.16	C_8H_{10}	Ethyl benzene
152.5	96.9 -	0.862	120.19	C_9H_{12}	Cumene (Isopropyl benzene)
217.9	80.2	1.145	128.16	$C_{10}H_8$	Naphythalene
254.9	69.5	0.992	154.2	$C_{12}H_{10}$	Biphenyl
265	26.5	1.001	168.23	$C_{13}H_{12}$	Diphenyl methane
295	116	-	166.08	$C_{13}H_{10}$	Diphenylene methane (Flurene)
284	52.5	0.987	182.25	$C_{14}H_{14}$	Bibenzyl
341	217.5	1.25	178.22	$C_{14}H_{10}$	Anthracene
340	99.5	1.179	178.22	$C_{14}H_{10}$	Phenanthrene
359	93.4	1.014	244.32	$C_{19}H_{16}$	Triphenyl methane

ملاحظات نحو نظام تسمية الهيدروكربونات :

يوجد نظامين لتسمية الهيدروكربونات، وهما التسمية القديمة التى تشمل البارافين، الأوليفين، الأسيتيلين..الخ والتسمية الحديثة وهى Alkane، Alkene, Alkyne. التسمية القديمة مازالت تستخدم فى المجال الهندسى والتجارى، بينما التسمية الجديدة لقيت قبولا فى المجال العلمى. والمكافئ هو الآتى(1/2):

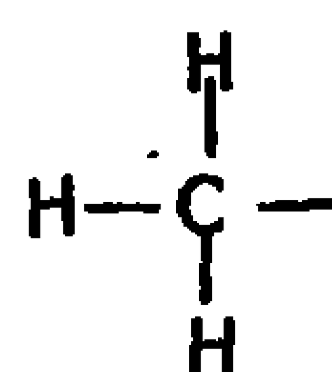
الأسماء العلمية الجديدة	الأسماء التجارية القديمة
Alkanes	Paraffins
Cycloalkanes alkenes .	Cycloparaffins olefins
Diolefins Cycoolefins Cyclodiolefins Alkynes	Alkadienes Cycloalkenes Cycloalkadienes acetylenes
Diacetylenes Benzenoids Paraffin-benzenoids	Alkadiyes Arenes Mixed alkane – arenas

جدول (3) الأقسام الرئيسية للهيدروكربونات:

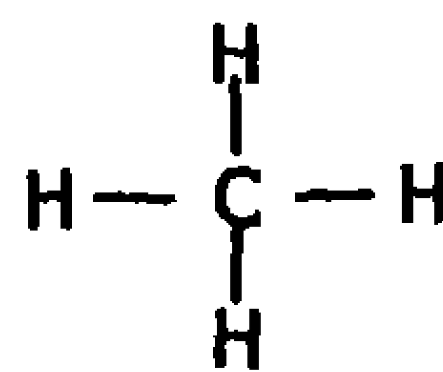
القسم	معادلة السلسلة المتشاكلة	أمثلة
البناء المتسلسل Chain structure		
المشبع، الكل أربعة كربون واجهة بارافينات	CnH_{2n+2}	$(CH_3)_3$ CH- Isobutane, (CH_4) الميثان
الغير مشبع: 2رباط واحد للكربون الأولوفينيز	CnH_2n	$(CH_3)_2C:CH_2$Isobutylene, $H_2C:CH_2$ إيثلين
3 رباط واحد للكربون Acetylenes	CnH_{2n-2}	HC:CH, Acetylene $CH_3CH_2C:CH$ Ethylacetylene
اثنين رباط مزدوج للكربون Diolefins	CnH_{2n-2}	$H_2C:C:CH_2$Propadiene $CH_2:CH.CH:CH_2$ Bivinyl
اثنين رباط ثلاثى للكربون Diacetylenes	CnH_{2n-6}	HC:C.C:CH Butadiyne
البناء بالحلقة الواحدة، الشبع، لكل رباط كربون واحد		
Cycloparaffins Cyclodiolefins	CnH_{2n-2} CnH_{2n-4}	$CH_2.CH_2CH:CH$ cyclopropane C_6H_8 Cyclohexadiene
Benzenoids		
بناء حلقى من ستة من الكربون، غير مشبع، لكل حلقة ثلاثة أربطة كربون فردية، وثلاث أربطة كربون مزدوجة. الحلقات الفردية رباط متسلسل	CnH_{2n-6}	C_6H_6 – Benzene C_7H_8 – Toulene $C_{10}H_{14}$ Cymene
حلقات مزدوجة حلقات مزدوجة متشابكة	CnH_{2n-14}	C12H10 Biphenyl C13H12 Diphenylmethane
حلقات ثلاثية متشابكة خليط حلقى – متسلسل Paraffin-Benzenoid Olefin-Benzenoid Acetylene-Benzenoid		$(C_6H_5)_2CH_2$: Diphenyl methane (Styrene) Phenyl ethylene $C_6H_5CH:CH_2$ $C_6H_5C:CH_2$ Phenylacetylene

البارافينات : (Paraffins)

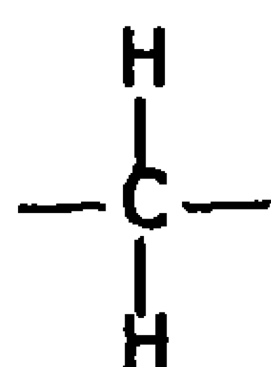
أبسط مركبات الهيدروكربون هو غاز الميثان (CH_4)، وهو مركب مشبع، حيث كل أربطة الكربون المتاحة أخذت بواسطة ذرات الهيدروجين. الميثان هو وحدة البناء لسلسلة طويلة ذات مركبات متشابهة المعروفة باسم البارافين. فى تسلسل البارافين العادى (التسلسل المستقيم)، فإن المركبات يمكن اعتبارها مجموعتين من الميثيل (2Methyl Groups)، واحدة عند كل طرف نهاية للسلسلة، مع عدد معين من CH_2 (مجموعات Methylene) فيما بينها لتكوين سلسلة طويلة مستمرة.



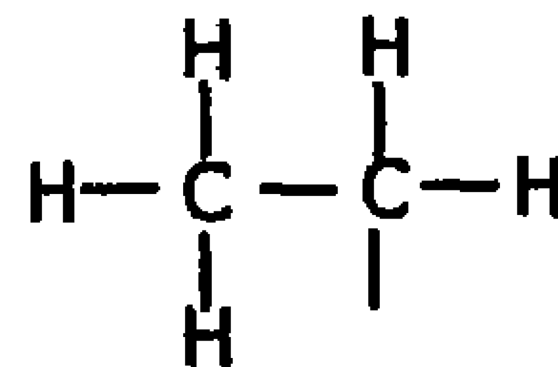
Methyl Group



Methane



Methylene Group



Ethane

الإيثين هو ببساطة عدد أثنين مجموعة ميثيل متصلين معاً.

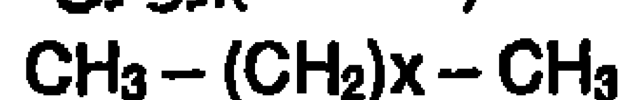
السلاسل المكونة هى كالآتى:



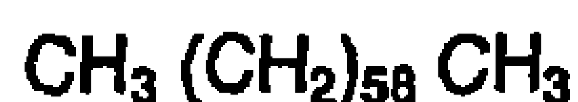
بروبين(Propane)



بيوتين(Putane)



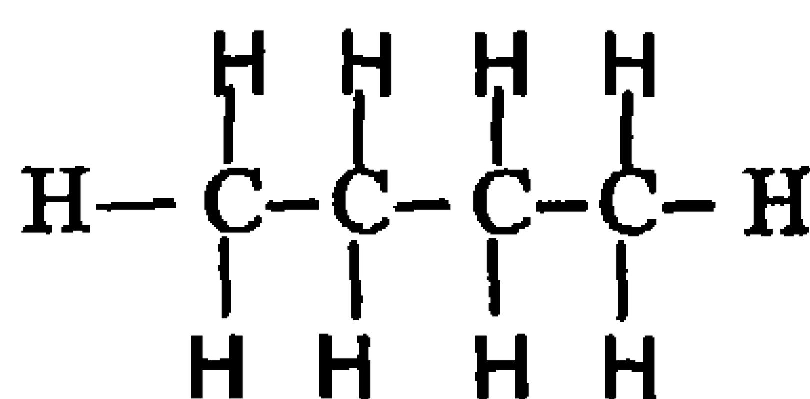
السلاسل الطويلة جداً معروفة، والتى تشمل:



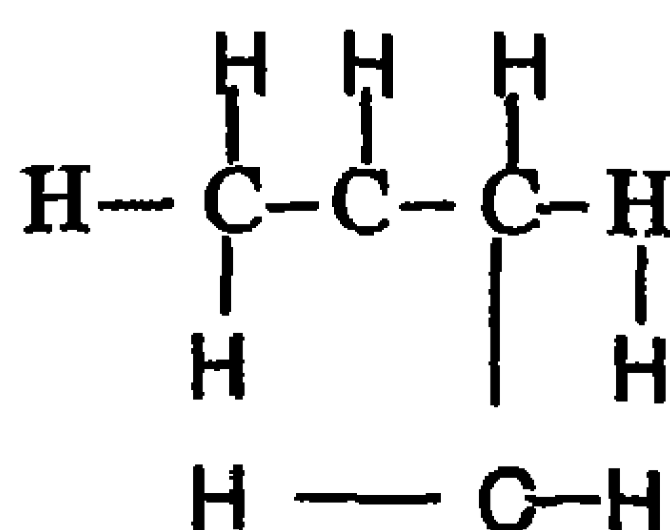
Hexacontane

المعادلة العامة لسلسلة البارفين المتشابكة هى : CnH_{2n+2}، ويمكن مقارنتها بالهيدروكربونات الأخرى كما فى الجدول (1)

مع البدء بالبيوتين (Butanes)، يحدث تشعب للتسلسل وبالتالى مع زيادة عدد الكربون، فإن عدد الأيزومارز (Isomers) يزداد.



n-Butane



Iso Butane

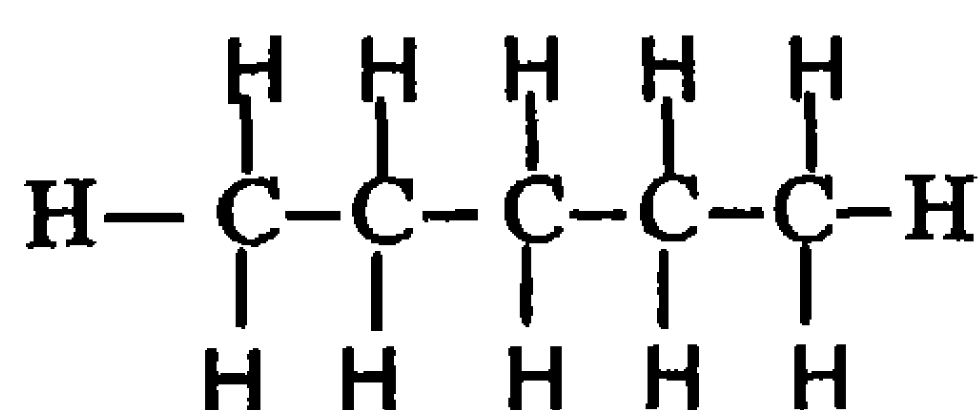
البارافينات ذات اربع ذرات كربون وأقل تكون كلها غازات. البارافينات ذات عدد ذرات كربون من 5-6 كلها سائل عند الظروف القياسية، وكل المركبات ذات 17 ذرة كربون أو أكثر تكون صلبة.

التغير فى نقطة الغليان ونقطة الانصهار مع زيادة ذرات الكربون واضح من الجدول رقم (2).

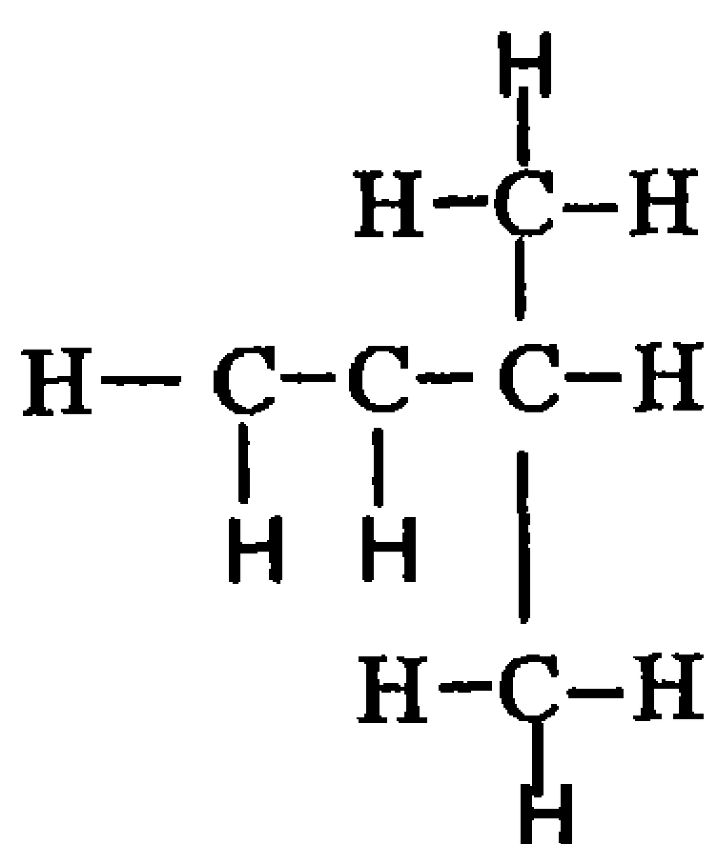
البارافينات تعتبر مستقرة إلى حد ما ولا تتفاعل عند درجات الحرارة العادية مع عوامل الأكسدة، مثل برمنجنات البوتاسيوم أو حامض الكروميك (Chromic acid)، أو حامض النيتريك.

البارافينات تتفاعل سريعاً مع الكلور مكونة مشتقات عديدة من الكلور من بينها (Methyl chloride)، Chloroform, Carbontetra chloride Ethyl chloride.

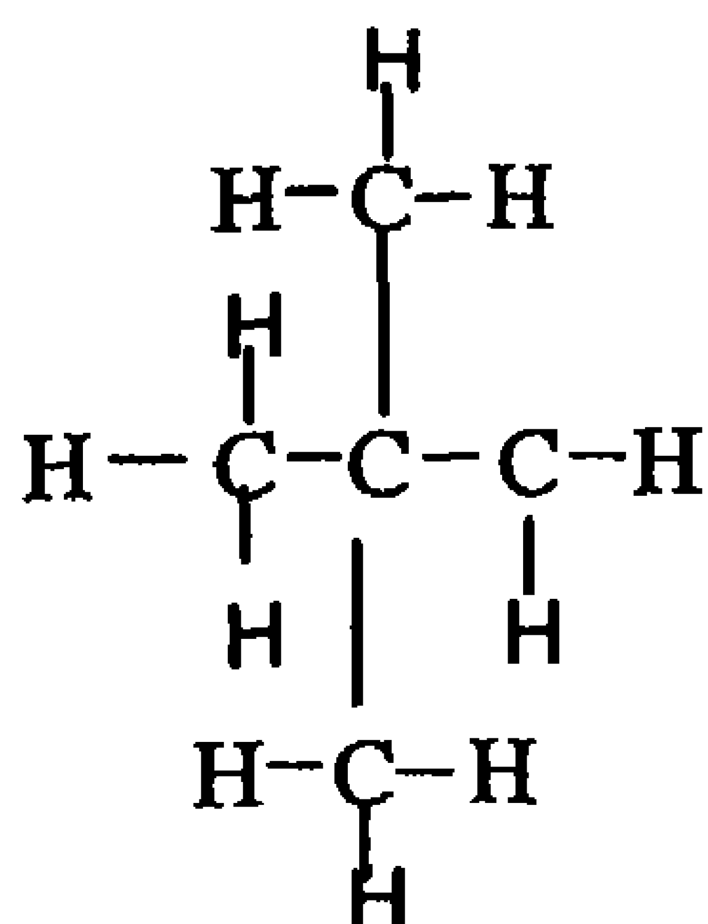
البارافينات تذوب فى كثير من السوائل العضوية ولكن ليس فى الماء .



Pentane



Iso pentane



Tetrameth Methane

الأولوفينز (Olefins)

أبسط أنواع الأوليفنز هو الإيثيلين (C_2H_4 Ethylene) الذى يحتوى على ذرتين من الكربون متصلين معاً برباط مزدوج (Double bond) وبالتالى فإنه يكون مركب غير مشبع. الإيثيلين هو واحد من التسلسلات الهيدروكربونية ذات البناء المتشابه. ولكن، ليس كما هو فى حالة تسلسلات البارافيين، حيث رباط ذرات الكربون يكون متماسكاً خلال التسلسل، والأولوفينات لها رباط واحد مزدوج (only one double bond) مهما كان عدد ذرات الكربون فى التسلسل الكلى. مع زيادة عدد ذرات الكربون فى سلسلة الأوليفين، فإنه يظهر العديد من الأيزوميزرات (Isomers)، تماماً كما فى حالة البارافينات. الأوليفينات تكون بلمرات تحت الظروف الملائمة للضغط والحرارة حيث يرجع لها العديد من المنتجات الصناعية المخلقة.

باستثناء الإيثلين (Ethylene)، بروبيلين (Propylene)، بيوتيلين (Butylenes) والتى هى غازات، فإن الأولوفينات الأعلى تكون سوائل، مع ارتفاع درجة حرارة الغليان مع زيادة المحتوى من الكربون. بسبب ازدواج الرباط الكربونى فإن الأوليفينز تعتبر أكثر تفاعلية ونشاطاً مقارنة بالبارافينات، حيث تتحد سريعاً مع الكلور، البروم، بروميد الهيدروجين، حامض الكبريتيك، ..الخ. الأولوفينز يمكن تحويلها إلى البارافينات بالهدرجة فى وجود عامل وسيط.

أحماض البيوكلوراس، الهيبوبروماس تحويل الأوليفينز إلى مركبات البروموهيدرين، الكروروهيدرين Bromohydrins and chlorohydrins على التوالى.



$$CH_2 : CH_2 + HOBr \longrightarrow CH_2\,Br.\,CH_2\,OH$$

أكسدة الأولفينز تنتج (Glycols)



$$CH_2 : CH_2 + O + H_2O \longrightarrow CH_2\,(OH).\,CH_2\,OH$$

الطلب الكبير على الإيثلين تحقق من خلال عمليات التكسير لغازات التكرير ومنتجات التكرير الأخرى.

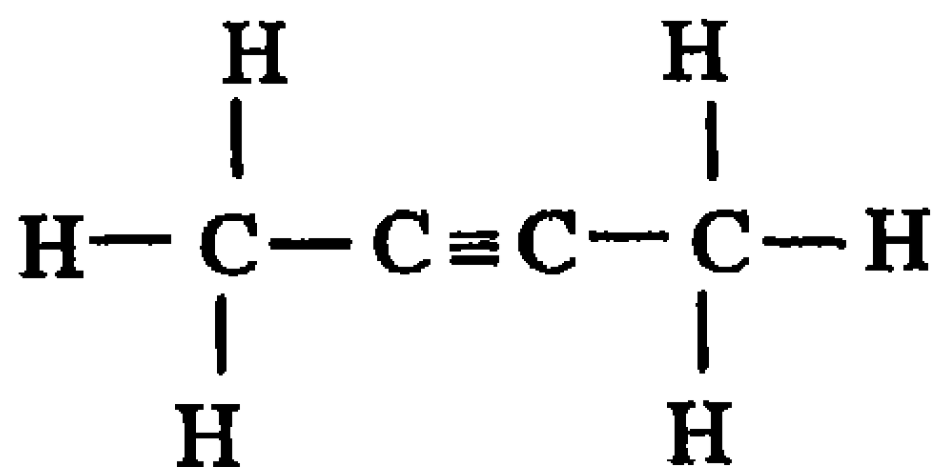
الأسيتلين : (Acetylenes)

الأسيتلين (CH≡CH – Acetylene) هو أبسط مركب فى سلسلةهيدروكربونات الأسيتلين، الذى يحتوى على عدد اثنين من ذرات الكربون متصلين معاً برباط ثلاثى (C_2H_2) وبالتالى فإن المركب يكون غير مشبعاً. مثل الإيثلين فإن الأسيتلين مركب تثبيت للعديد من المركبات المتماثلة فى البناء فى التسلسل. لاحظ أنه بالرغم من عدد

الكربون فى التسلسل، فإن الذى يظهر فى الأسيتلين هو رباط ثلاثى واحد (only one triple bond).

حتى عدد ذرات الكربون 12 ($C_{12}H_{22}$) فإن الأسيتلين (Acetylenes) تكـــون فـــى شكل غازات، أو فى شكل سوائل شديدة التبخر ذات رائحة مميزة. هذه المركبات تكون مركبات معدنية سريعاً مثل (C_2Ag_2 – Silver acetylide) وكـــذلك (C_2Cu_2 – Copper acetylide) الاستينيات تتأكسد بسرعة وتتحول إلى مركبات التى تحتوى على عدد أقل من الكربون مقارنة بمواد التفاعـــل الأصـــلية. وهـــي تتحـــد مـــع الأوزون لتكـــون (Ozonides).





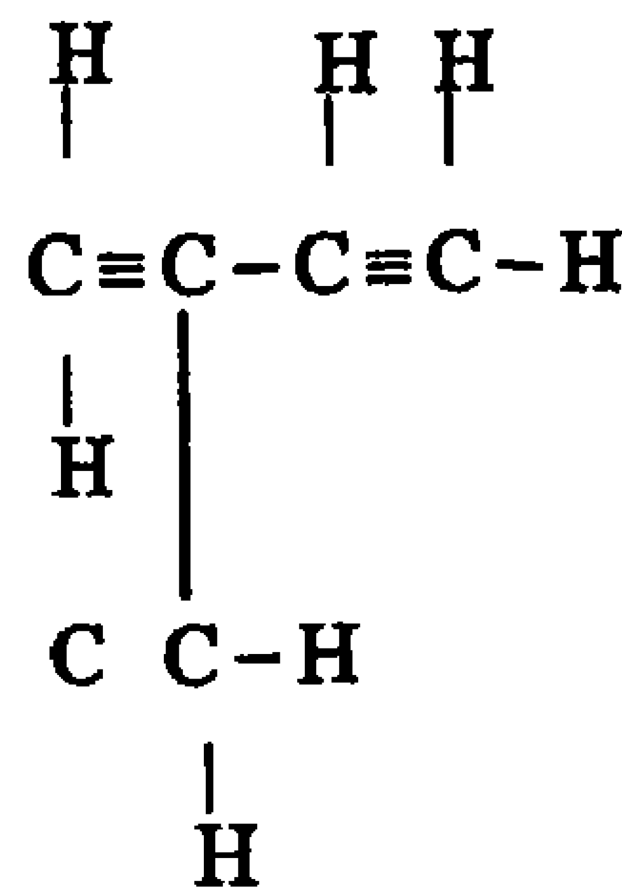
(Dimethy LAcetylene)

غاز الأسيتلين مركب هام فى إنتاج العديد من المركبات الصناعية. عادة يتم إنتاج كلاً من Acelytene , Ethylene بالتحلل الحـــرارى عنـــد درجـــة الحـــرارة العاليـــة (Pyrolysis) وذلك لمنتجات التكرير، حيث تكون من النافتا إلى القطرات المتوســطة. وفى بعض العمليات من الإيثان Ethane إلى زيت الغاز (gas oil).

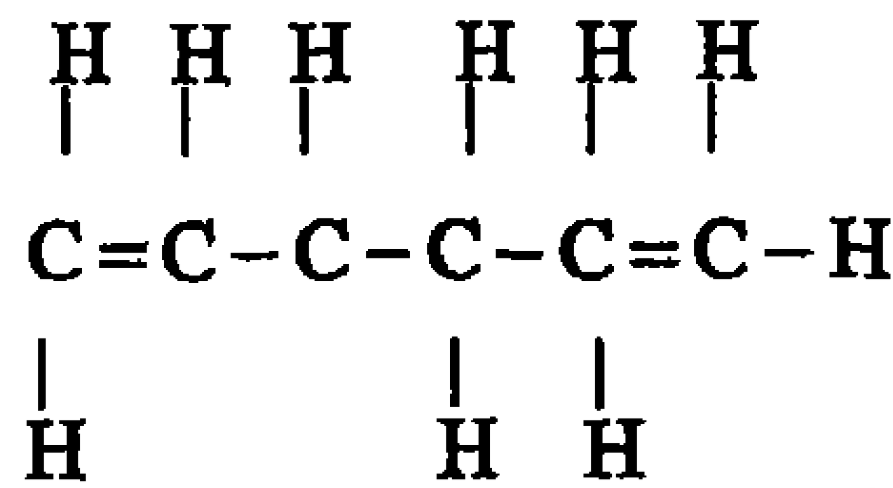
(Diolefins) :

الداى أوليفينز يحتوى فى التسلسل على عدد اثنين من الأربطـــة المزدوجـــة (2- Double bonds)، مثل (Isoprene) (Biallyl) الداى أوليفينز ذات أهميـــة فـــى تخليـــق الشعيرات واللدائن (Fibers and Elastomers).

الأيزو برين هو مركب إنتاجه غزيز.



(Isoprene(Methylbutadiene)



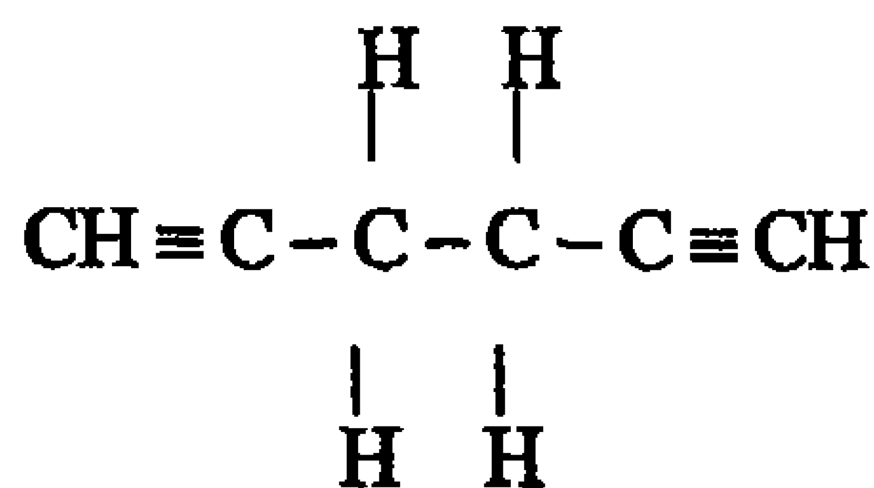
biallyl(1.5 – Hexadiene)

بيوتاداى إين (Butadiene) :

Vinyl ethylene , Bivinyl , Pyrrolylene, تسمى كذلك CH_2 : CH.CH:CH_2 Erethrene وهو أوليفين هام آخر وينتج تجارياً بإزالة الهيدروجين من البيوتين (Butane) من الغاز الطبيعى أو البترول. كذلك يصنع البيوتاداى إين من الكحول. ويستخدم هذا الغاز الذى لا لون له فى إنتاج المطاط الصناعى، النايلون، البويات الغروانية المائية (latex). وفى صناعة الراتنيجات.

داى أسيتلين (Di acetylenes) :

الداى اسيتلين يحتوى على عدد اثنين من الرباط الثلاثى (2 triple bonds) فى التسلسل كما فى المركب التالى:



Bipropr(1.5 – Hexadiene)

داى اسيتلين (CH ≡C.C≡CH) (Butdiine) أو (Butadiyne) هو من بين هذه الدرجة للهيدروكرونز. كذلك فإن المركب الهام ذو العلاقة هى – $(CH_3 \equiv C.CH:CH_2$ Vinylacelylene).

الهيدروكربونز الحلقية: (Cyclohydro carbons)

يوجد العديد من مركبات الهيدروكاربون الحلقية والتى تتراوح ما بين حلقة الثلاث كربون إلى السيكوبروبين (Cyclopropane) (C_3H_6)، وحلقة الأربع كربون للسيكلوبيوتين (Cyclobutane) وحلقة الخمسة كربون للسيكلو بنتين (Cyclopentane) حتى حلقة ستة كربون للسيكلوهكزين (Cyclohexane) كالآتى:

حلقة 3 كربون C_3H_6

حلقة 4 كربون C_4H_8

حلقة 5 كربون C_5H_{10}

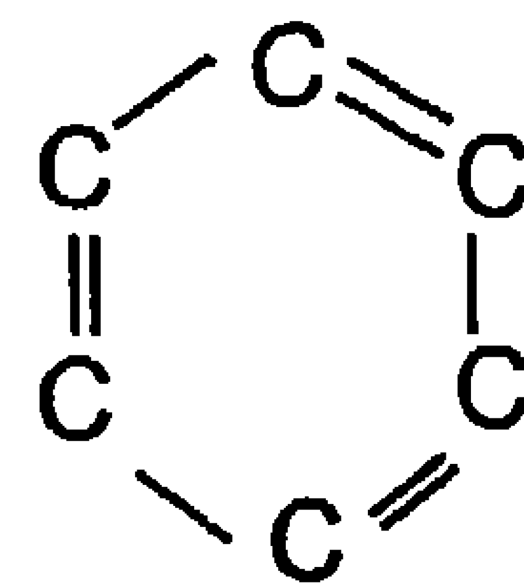
حلقة 6 كربون C_6H_{12}

تلك المركبات كلها بارفاينية أى أنها تحتوى على رباط واحد (Single bond) وهى مشبعة. السيكلو هكزين تحديداً من البتروكيماويات الهامة يوجد العديد من الأوليفينات الحلقية، متضمنة الأشكال الأيزوميرية (Isomeric forms) لـ (Cyclohexadiene)، ليمونين Lemonene $(C_{10}H_{10})$.

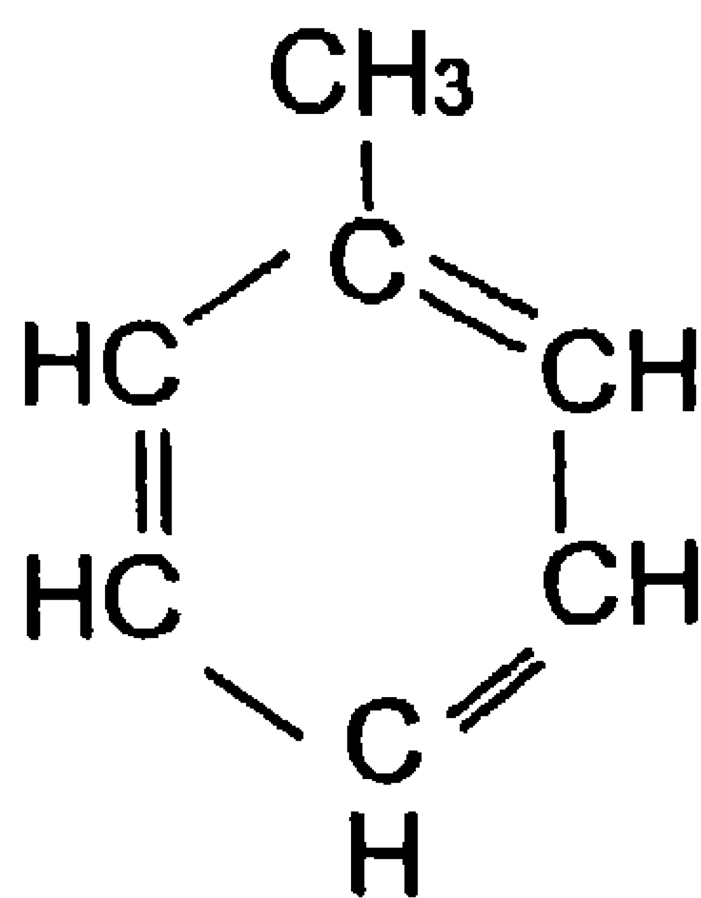
(Benzenoids) :

الهيدروكربون من نوع البنزين، يسمى بنزينويد يتضمن أشكال بنائية مختلفة.

1- حلقة من 6 كربون مع ثلاثة أربطة فردية وثلاثة أربطة زوجية بين الكربون كالآتى:



بنزين C_6H_6

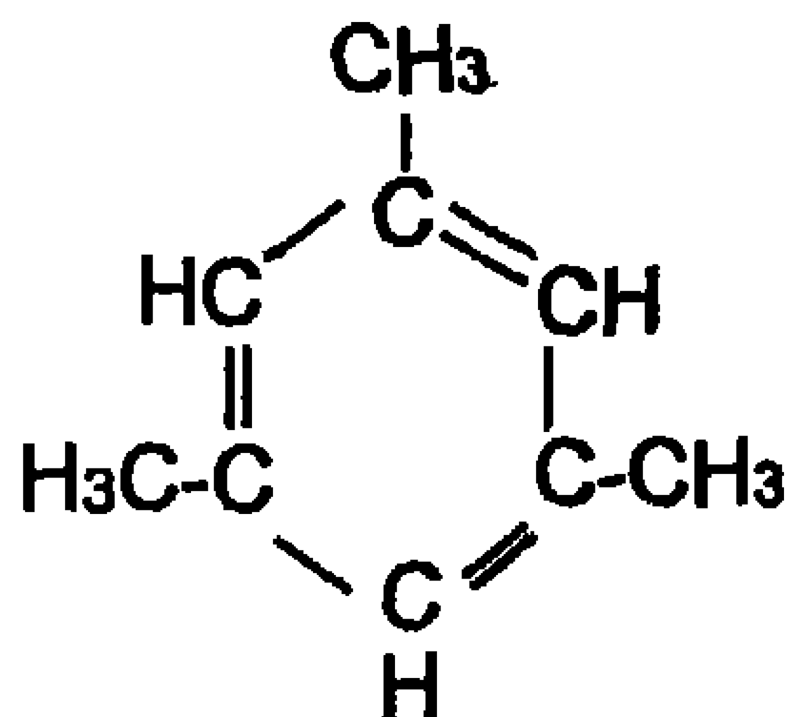


تولوين $C_6H_5\ CH_3$

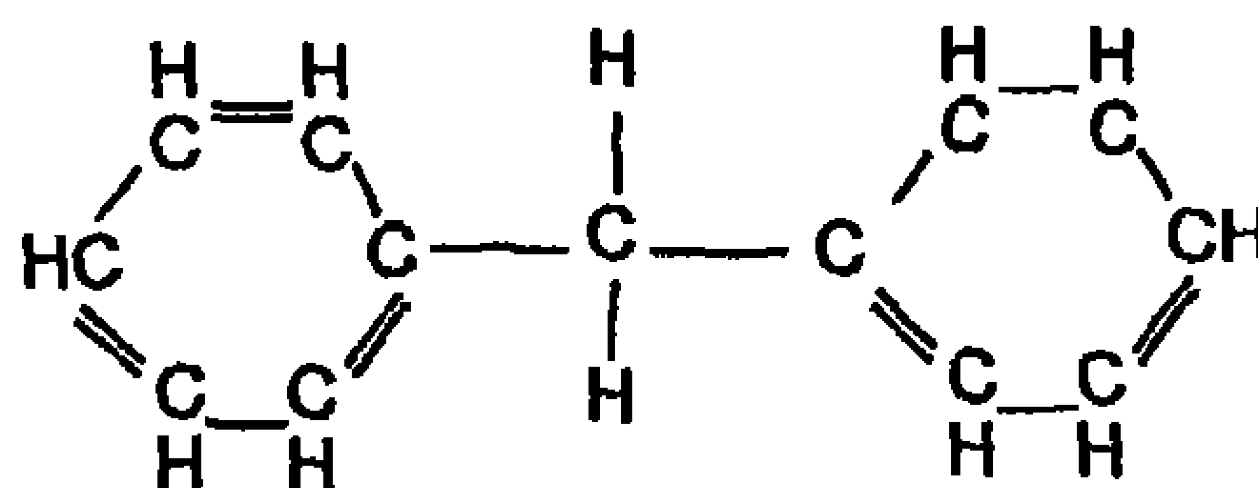
Methyl Benzene تولوين

(mesitylene) 1, 3, 5 trimethyl benzene

2- حلقتين كل من 6 كربون حيث الرباط المتسلسل بينهما كالآتى:

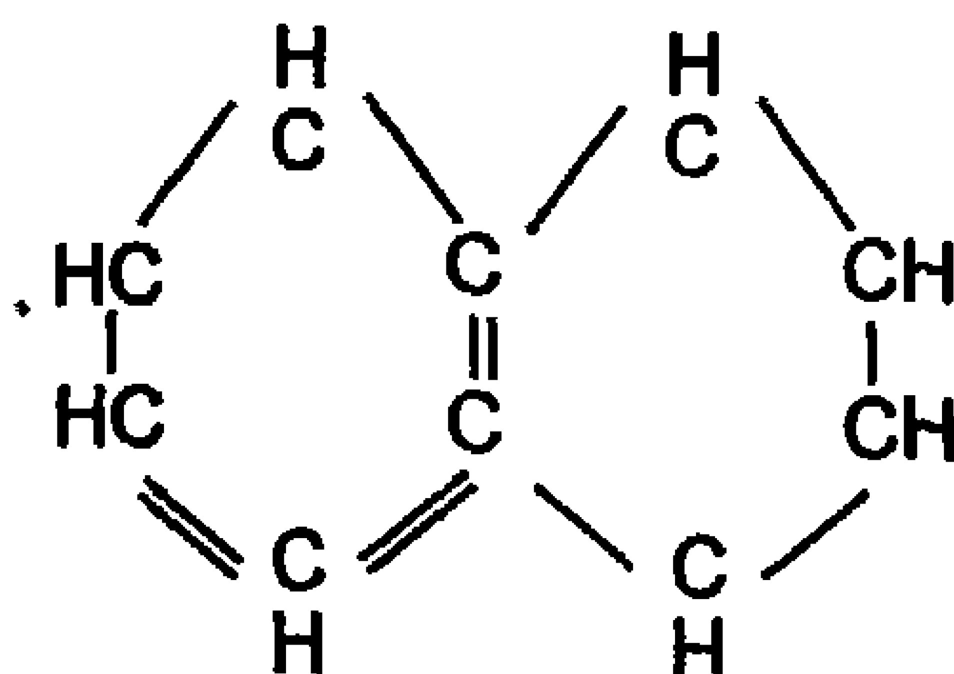


Biphenyl. $C_{12}H_{10}$

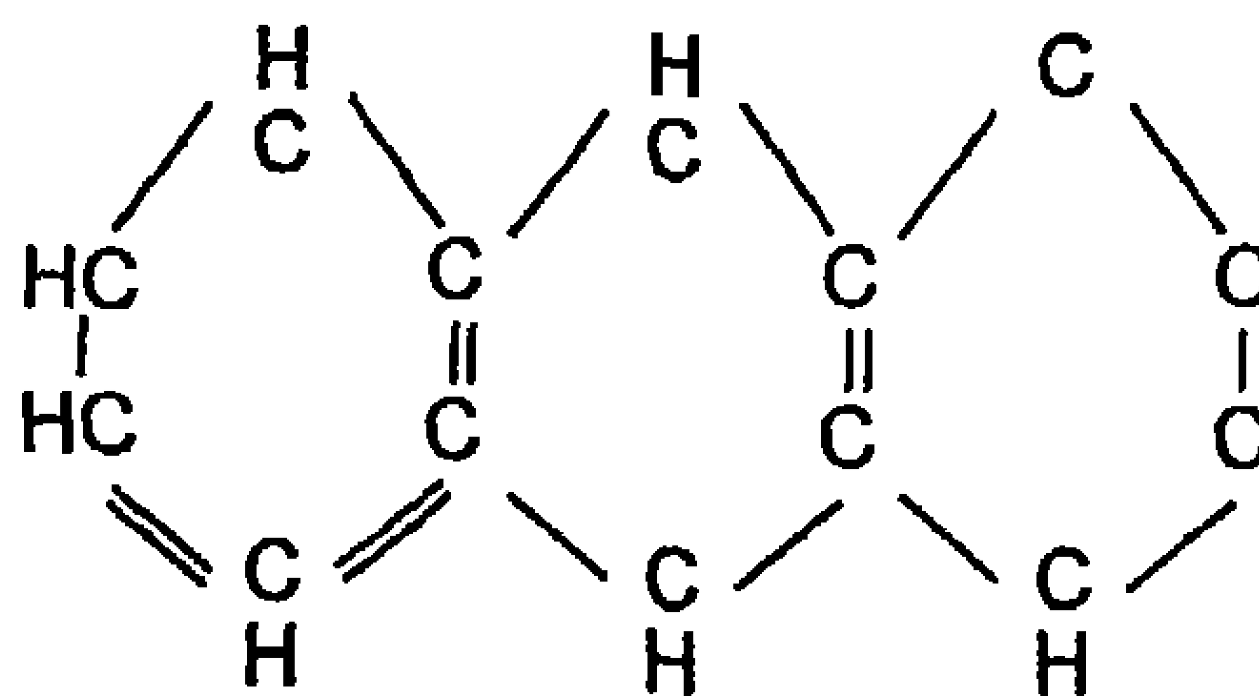


Diphenyl methane . $C_{13}H_{12}$

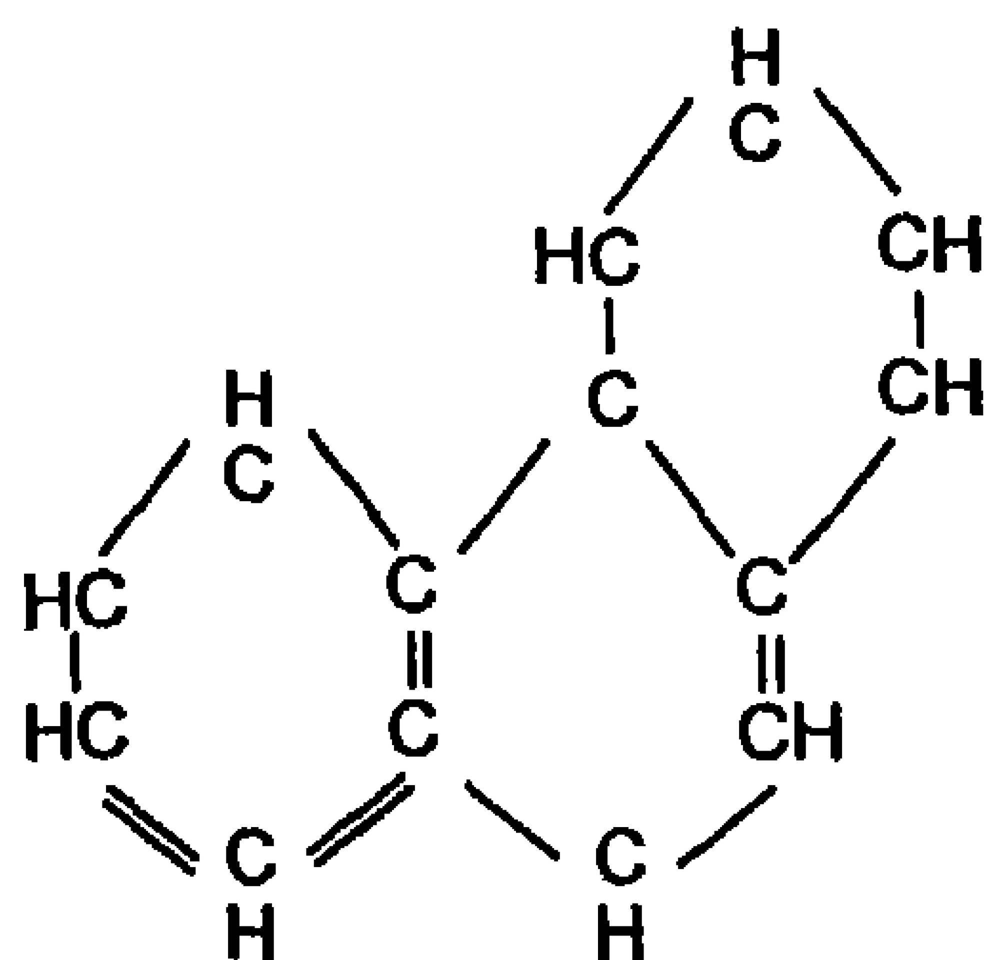
3- اثنين أو ثلاث حلقات من ست كربون مرتبطة بواسطة اثنين من الكربون بين الحلقات كالآتى:



Naphthalene. $C_{10}H_8$



Anthracene $C_{14}H_{10}$



Phenan threne $C_{14}H_{10}$

(Isomeric with anthra cene)

البنزين يحتمل أن يكون أهم الهيدروكربونات البنزينية (Benzenoid)، ذلك للعديد من المواد التى تصنع منه. كما هو الحال بالنسبة للميثان الذى يعتبر أساسى للعديد من المركبات الأليفاتية، لأن البنزين هو المادة الأولية لصناعة العديد من المركبات الأروماتية (Aromatics).

البنزين هو من منتجات أفران الكوك كما يصنع من البترول. فى عملية يمكن معالجة التولوين أو المواد الأروماتية (C_8) بالعامل الوسيط لإنتاج البنزين (Dealkylated).

بالإضافة إلى استخدامه كمادة كيماوية خام للعديد من الصناعات، فإن البنزين يعتبر مذيباً ممتازاً للمواد الشمعية، الراتنجات، المطاط، ومواد عضوية أخرى. كذلك فإن البنزين يعتبر من المكونات المضافة فى مختلف أنواع الوقود.

التولوين (Toulene) :

التولوين كذلك من منتجات فرن الكوك ويوجد كذلك فى البترول. يمكن إنتاجه بإزالة الهيدروجين من أجزاء البترول. بالإضافة إلى استخدامه فى العديد من المواد الكيماوية فإنه مذيب ممتاز ويضاف فى بعض أنواع الوقود لتحسين العدد الأوكتينى.

الإكزايلين : (Xylenes)

الإكزايلين مواد قابلة للاشتعال، سائلة ذات رائحة زكية ويوجد فى قار الفحم كخليط من ثلاث أيزوميرات. يتم الفصل بالتقطير الجزئى. الأكزايلين يمكن إنتاجه من المنتجات البترولية.

نفتالين : (Naphthalene)

النفتالين مادة صلبة بيضاء وهو واحد من المقطرات الثقيلة لقار الفحم كما ينـتج بمعادلة الألكيل نفتالين بالعامل الوسيط. النفتالين النقى يـستخدم كطـارد للحـشرات (العتة). كما تستخدم أنواع منه فى صناعة الصبغات، الراتنجات، مواد الطلاء، وكمادة مساعدة فى دباغة الجلود.

الأنثراثيت: (Anthracite)

الأنثراثيت يوجد فى قار الفحم وهو مادة صلبة لا لون لها، لـه درجـة حـرارة انصهار 218 ْم. يكون مشتقات عديدة منهـا (Anthraquinone)، المـستخدم كمـادة صباغة.

الهيدروكربونات البنزينية (Benzenoid) هى مواد عالية التفاعلية، حيث العديد من المنتجات باستبدال الهالوجينات ومجموعات النيترو، ومشتقات أخرى.

ملحق رقم (ب):

الغاز الطبيعي
(Natural gas)



1ـ مقدمة :

الغاز الطبيعي هو أحد مصادر الطاقة الهامة على مستوى العالم، وهو الوقود الأنظف والأكثر أماناً والأكثر إفادة من بين مصادر الطاقة الأخرى والغاز الطبيعي في الحالة النقية يكون لا لون له ولا رائحة، إلا أنه قابل للاشتعال، فعند حرقه ينتج كمية كبيرة من الطاقة، كما أنه وقود ذو احتراق نظيف وينبعث منه مستويات قليلة من المنتجات الضارة في الهواء. إن الحاجة إلى الطاقة قد رفعت الغاز الطبيعي إلى ذلك المستوى الهام في مجتمعنا وفي حياتنا.

الغاز الطبيعي هو خليط من غازات الهيدروكاربون (Hydrocarbon) القابلة للاحتراق. بينما المكون الأولي للغاز الطبيعي هو غاز الميثان، إلا أنه يمكن أن يشمل الإيثين، البروبين، البيوتين، والبنتين. مكونات الغاز الطبيعي يمكن أن تتغير كثيراً، والجدول التالي يبين المكونات النمطية للغاز الطبيعي قبل تنقيته.

جدول (1/ب) مكونات الغاز الطبيعي قبل تنقيته

أنواع المواد	المكونات	النسبة المئوية%
هيدروكربونات بارافينية Parafinic hydrocarbons	الميثان الإيثان البروبين البيوتين البنتين الهكسين الهبتيتات وأعلى C_7 +	70 – 98% 1 – 10% آثار – 5% آثار – 2% آثار – 1% آثار – 0.5% لا شئ – آثار
الهيدروكربونات الحلقية	سكيلو بروبين سيكلو هكزين	آثار آثار
الهيدروكربونات الأروماتية	البنزين وخلافه	آثار
الغير هيدروكربونات	النيتروجين ثاني أكسيد الكربون	آثار – 1.5% آثار – 1%
	كبرتيد الهيدروجين الهليوم خلافه ماء	آثار آثار – 5% آثار آثار – 5%

فى أحسن حالات النقاء، يكون الغاز الطبيعى دائماً هو غاز الميثان النقى. الجدول (2/ب) يبين بعض الخواص الطبيعية للمكونات الرئيسية للغاز الطبيعى.

جدول (3/ب) الخواص الطبيعية الهامة للمكونات الهامة للغاز الطبيعى

الاسم	الرمز الكيماوى	درجة حرارة الانصهار °م	درجة حرارة الغليان °م	الحالة عند 25°م
الميثان	CH_4	- 182.5°م	- 164°م	غاز
الإيثان	C_2H_6	- 183.3°م	- 88.6°م	غاز
البروبين	C_3H_8	- 189.7°م	- 42.1°م	غاز
البيوتين	C_4H_{10}	- 138.4°م	- 0.5	غاز
البنتين	C_5H_{12}	- 129.7°م	36.1	سائل
الهكزين	C_6H_{14}	- 95°م	68.9	سائل
الهبتين	C_7H_{16}	- 90.6	98.4	سائل
الأكتين	C_8H_{18}	- 56.8	124.7	سائل
نونين	$C_9 H_{12}$	- 51	150.8	سائل

الغاز الطبيعى له استخدامات كثيرة، فى المجالات التجارية والصناعية. يوجد الغاز الطبيعى فى خزانات تحت سطح الأرض، عادة يكون الغاز الطبيعى مصاحباً برواسب من الزيت. توجد حقول الغاز لطبيعى على أعماق تصل إلى 15000 قدم من سطح الأرض.

شركات الإنتاج تبحث عن دليل لهذه الخزانات باستخدام تقنيات متقدمة التى تساعد فى وجود مكان الغاز الطبيعى، وتقوم بحفر الآبار حيث يتم احتمال وجودها. بمجرد خروج الغاز من باطن الأرض فإنه يتم تنقيته لإزالة الملوثات مثل الماء، والغازات الأخرى مثل ثانى أكسيد الكربون، كبرتيد الهيدروجين، الرمال، والمركبات الأخرى. بعض الهيدروكربونات يتم إزالتها وبيعها كل على حدة، ومنها الإيثين، والبروبين، البيوتين. مخلفات أخرى يتم إزالتها كذلك، مثل كبرتيد الهيدروجين وثانى أكسيد الكربون. بعد التنقية يتم نقل الغاز الطبيعى النظيف خلال شبكة مواسير، حيث مواقع الاستخدام.

الغاز الطبيعى يمكن قياسه بعدة طرق، حيث يمكن قياسه بالحجم الذى يشغله عند درجة الحرارة والضغط العادى، والذى يعبر عنه عادة بالقدم المكعب أو بالمتر المكعب. شركات الإنتاج والتوزيع عادة تقيس الغاز الطبيعى بالآلاف من القدم المكعب (MCF)، أو بالملايين من القدم المكعب (MMCF) أو بالتريليون قدم مكعب (TCF) (التريليون = 1×10^{12}). كذلك فإن الغاز الطبيعى يمكن قياسه كمصدر للطاقة مثل

باقي مصادر الطاقة، عادة يقاس الغاز الطبيعي بالوحدات الحرارية البريطانية (Btu). القيمة الحرارية (Heating value) للغاز الطبيعي هى حوالى 1027 وحدة حرارية بريطانية (1027Btu). لكل قدم مكعب من الغاز الطبيعى.

أ- تكون الغاز الطبيعي :

الغاز الطبيعي هو من الوقود الحفرى (Fossil fuel) مثل زيت البترول والفحم، هذا يعنى أنه أساساً بقايا نباتات وطحالب وكائنات حيوانية وكائنات حية دقيقة التى عاشت منذ ملايين السنين. ولكن كيف أصبحت تلك الكائنات خليط من الغازات الغير حية.

تلك نظريات كثيرة نحو تكون سوائل البترول. ولكن يكون من الصعب الشرح الكامل لأصل تكون أى خزان جوفى لتلك السوائل. النظريات المقبولة هما النظرية الغير عضوية والنظرية العضوية.

طبقاً للنظرية الغير عضوية، يتفاعل الهيدروجين والكربون معاً تحت الضغط العالى ودرجة الحرارة العالية أسفل سطح الأرض حيث يتكون زيت البترول على عمق حتى 7500 قدم والغاز يتكون على عمق 15000 قدم، يتحول زيت البترول إلى الغاز (بتفكك سلسلة البوليمر). هذه الهيدروكربونات عندئذ تتحرك خلال المسام والجيوب الصخرية وتجتمع فى شكل خزانات جوفية.

النظرية العضوية المقبولة تنص على أن الهيدروكربونات كانت قد تولدت من مادة عضوية (الكائنات الحيوانية والنباتية الأرضية والبحرية) بفعل تأثير الضغط والحرارة خلال الزمن الجيولوجى. ترسبت طبقات من الطفل والطمى الرملى على تلك الكائنات الميتة بعمليات مختلفة – حيث تصب الأنهار كميات ضخمة من الطفل والطمى نحو البحار والمحيطات، وتحمل الرياح الأتربة ومواد التربة..الخ. تلك الطبقات تتراكم، حيث يحدث لها عملية الدمك والاندماج باستمرار بفعل وزن الطبقات المتتالية من الصخر الرسوبى. تحتجز رواسب الهيدروكربونات فى تلك الصخور الرسوبية (الحجر الرملى، الحجر الجيرى، الطين الصفحى أو الصلصال Shale)، ويمكن أن يتحرك من مكان تكونه خلال المسام المناسبه والتربة ذات النفاذية إلى مناطق تجمع مناسبة حيث تتراكم.

نوع المادة العضوية ودرجة الحرارة له تأثير هام على تكوين الزيت والغاز. بعض العلماء يعتقد أن النباتات الأرضية والحيوانات يغلب عليها إنتاج الغاز الطبيعى وخامات المادة الشمعية، بينما الكائنات البحرية هى التى تنتج خام البترول. نظراً لأن الأنهار تلعب الدور الرئيسى فى نقل مواد التربة إلى البحر، فإن دلتا الأنهار تكون هى

الأماكن المحببة لوجود الغاز. على نحو نموذجى، الرواسب الأعمق، الرواسب فى الشقوق والفواصل القارية والغنية بالمواد العضوية الأرضية، تكون مكمورة بواسطة الرواسب البحرية الغنية بالمواد المائية. لذلك، فإنه لوحظ من الاستكشافات أن مادة تكون الغاز تكون عند القاع والمادة المكونة للزيت تكون إلى أعلا.

يعتقد أن مادة الهيدروكربون تتحرك عموماً إلى أعلا من مكان تكونها إلى مواقع التجمع والتراكم، حيث تحل محل مياه البحر التى كانت أصلاً تملأ المسام فى الصخور الرسوبية. هذا التحرك إلى أعلا قد يعيقه وصول الزيت والغاز إلى طبقة صخرية غير مسامية التى تحتجز الخزان الجوفى.

ب- الغاز الطبيعى تحت الأرض :

إنه رغم الطرق العديدة التى يمكن أن يتكون بها غاز الميثان وبالتالى الغاز الطبيعى، فإنه عادة يوجد تحت سطح الأرض. ونظراً لأن الغاز الطبيعى له كثافة منخفضة جداً، فإنه بمجرد أن يتكون فإنه يرتفع نحو سطح الأرض خلال الصخر الصفائحى المفكك ومواد أخرى. معظم هذا الميثان سوف يصعد ببساطة نحو السطح وينتشر فى الهواء. ولكن، الكثير من هذا الميثان سيرتفع نحو التكوينات الجيولوجية التى تحتجز الغاز تحت سطح الأرض. هذه التكوينات تكون من طبقات صخرية مسامية (من نوع يشبه الأسفنج فى امتصاصه واحتوائه للغاز)، مع وجود طبقة صخرية كثيفة وصماء أعلاها. تلك الطبقة الصخرية الصماء تحتجز الغاز الطبيعى تحت سطح الأرض. إذا كانت هذه التكوينات كبيرة، فإنها تحتجز كمية كبيرة من الغاز الطبيعى تحت الأرض يعرف بالخزان الجوفى للغاز الطبيعى.

توجد أنواع وأشكال وأحجام كثيرة للتكوينات الجيولوجية التى تكون الخزانات لتراكم الزيت والغاز مثل القبو والتشققات، الطبقات اللاتوافقية. لقد وجد أن الميثان يمكن أن يمكث مستقراً عند أعمقا 40000 قدم وما فوقها.

جـ- تاريخ الغاز الطبيعى:

الغاز الطبيعى ليس شيئاً جديداً، فكل الغاز الطبيعى الذى تم استخراجه من تحت الأرض هو قديم منذ ملايين السنين. ولكن، طرق استخراج الغاز واستخداماته قد تم تطويرها.

قبل تفهم ما هو الغاز الطبيعى، فإنه كان يشكل سراً للإنسان أحياناً، بعض الأنشطة مثل الإضاءة والإشعال التى تقوم بحرق الغاز الطبيعى الذى يتسرب من تحت القشرة

الأرضية. هذا أوجد شكل غير مألوف وهو خروج النيران من جوف الأرض حيث يحترق الغاز الطبيعي عند تسربه من تحت سطح الأرض.

هذه النيران قد حيرت معظم الحضارات القديمة، وكانت الأساس في كثير من الأساطير والخرافات والمعتقدات. أحد أهم وأشهر أنواع هذه النيران المنبعثة من جوف الأرض وجدت في الحضارة اليونانية القديمة والهند وبلاد فارس. لعدم قدرتهم على أسباب هذه النيران، فقد اعتبرت أنها إلهية وأنها خارقة للطبيعة. ولقد ظل هذا الاعتقاد حتى 500 سنة قبل الميلاد حين اكتشف الصينيون استخدم طاقة هذا اللهب والاستفادة به. مع وجود الأماكن حيث يتسرب الغاز نحو السطح، فقد كون الصينيون خطوط مواسير للخام من نبات الخيزران لنقل الغاز حيث استخدم لغليان ماء البحر لفصل الملح ولتحليه المياه لاستخدامها في الشرب.

بريطانيا كانت أول دولة استخدمت الغاز الطبيعي على المستوى التجاري. حوالي 1785 كان الغاز المنتج من الفحم يستخدم لإنارة المنازل، وكذلك في إضاءة الشوارع.

خلال معظم القرن العشرين، استخدام الغاز الطبيعي على وجه الحصر كمصدر للإضاءة، بدون بنية تحتية من خطوط المواسير كان من الصعب نقل الغاز بعيداً، أو إلى المنازل للاستخدام في التدفئة أو الطهي. معظم الغاز الطبيعي الذي أنتج في هذا الحين كان مصنعاً من الفحم، والذي كان يقاوم بالغاز الطبيعي المنقول من البئر. قرب نهاية القرن التاسع عشر ومع استخدام الكهرباء، حيث تحولت الإضاءة بالغاز إلى الإضاءة بالكهرباء. وقد أدى هذا إلى منتجي الغاز للنظر نحو استخدامات جديدة للمنتجات. في عام 1885، أخترع روبرت بنزن Rober Bunsen، ما هو معروف الآن بموقد بنزن. حيث أعد تجهيز لخلط الغاز الطبيعي مع الهواء بنسب صحيحة، بما ينتج عنه لهب الذي يمكن استخدامه بأمان في مجال الطهي والتسخين. اختراع لهب بنزن أوجد فرص جديدة نحو استخدام الغاز الطبيعي في أمريكا وفي كل العالم. اختراع تجهيزات الثيرموستات لتنظيم درجة الحرارة سمح بالاستخدام الأفضل لإمكانيات الغاز الطبيعي، وذلك من خلال ضبط درجة حرارة اللهب والتحكم فيها.

أحد أول خطوط المواسير الطويلة تم إنشاؤه في عام 1891، كان طول هذا الخط 120 ميل، وكان يحمل الغاز من وسط ولاية أنديانا إلى شيكاغو. ولكن، خط المواسير المبكر هذا كان بدائياً ولم يكن ذو كفاءة في نقل الغاز الطبيعي. ولكن بعد نهاية الحرب العالمية الثانية حيث أدخلت تقنيات اللحام، ودرفلة المواسير، والتجهيزات المعدنية التي مكنت من إنشاء خطوط مواسير يعتمد عليها.

بمجرد أن أصبح فى الإمكان نقل الغاز الطبيعى، عندئذ تم اكتشاف استخدامات جديدة للغاز الطبيعى. وهذه شملت استخدام الغاز الطبيعى فى التدفئة المنزلية واستخدامه فى أجهزة الأفران. وسخانات المياه. بدأت الصناعة فى استخدام الغاز الطبيعى وفى غلايات إنتاج البخار لتوليد الكهرباء. ولكن جعلت البنية التحتية لنقل الغاز سهولة الحصول على الغاز، حيث أصبح مصدراً منفصلاً للطاقة المفضل.

2ـ تصنيع الغاز الطبيعى (Processing of natural gas)

الغاز الطبيعى المستخدم بواسطة المستهلك يختلف كثيراً عن الغاز الطبيعى الذى يتم إنتاجه من باطن الأرض حتى رأس البئر. رغم أن تصنيع الغاز الطبيعى فى كثير من الاعتبارات أقل تعقيداً عن تصنيع وتكرير الزيت الخام، إلا أنه من الأهمية قبل الاستخدام بواسطة المستهلك.

يتكون الغاز الطبيعى الذى يستخدمه المستهلك فى معظمه من غاز الميثان. ولكن، الغاز الطبيعى عند رأس البئر، رغم أن معظمه من غاز الميثان، إلا أن الغاز الطبيعى الخام يأتى من ثلاثة أنواع من الآبار وهى:

آبار الزيت، آبار الغاز، آبار المتكثفات.

الغاز الطبيعى الذى يأتى من آبار الزيت يسمى الغاز المصاحب. هذا الغاز يمكن أن يوجد منفصلاً عن الزيت فى التكوينات الأرضية (الغاز الحر) أو مذاباً فى الزيت الخام (الغاز المذاب). الغاز الطبيعى من آبار الغاز والمتكثفات حيث يوجد القليل من خام الزيت أو لا يوجد يسمى الغاز الغير مصاحب (Non Associated). آبار الغاز تنتج الغاز الطبيعى الخام بينما آبار المتكثفات تنتج الغاز الطبيعى الحر بالإضافة إلى متكثفات الهيدروكاربون الشبه سائلة (Semi-liquid condensate) مهما كان مصدر الغاز الطبيعى، بمجرد انفصاله عن الزيت الخام (فى حالة وجوده) فإنه عادة يوجد فى شكل خليط مع هيدروكربونات أخرى أساساً، الإيثان، البروبين، البيوتين، البنتين. هذا بالإضافة إلى أن الغاز الطبيعى يحتوى على بخار الماء، كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، ثانى أكسيد الكربون، الهليوم، النيتروجين، ومركبات أخرى.

فى الواقع، الهيدروكربونات المصاحبة المعروفة بسوائل الغاز الطبيعى (NGL's) (Natural gas liquids) يمكن أن تكون منتج ثانوى ذو قيمة فى تصنيع الغاز الطبيعى. سوائل الغاز الطبيعى تشمل الأيثين، البروبين، البيوتين، الأيزوبيوتين، الجازولين الطبيعى. سوائل الغاز الطبيعى هذه تباع منفصلة ولها العديد من مختلف الاستخدامات،

بما فيها استعادة الزيت فى آبار الزيت، توفير المواد الخام لمعامل تكرير الزيت أو مصانع البتروكيماويات، وكمصدر للطاقة.

بينما أن بعض العمليات المطلوبة يمكن تنفيذها عند أو قريباً من رأس البئر (عمليات حقلية)، إلا أن التصنيع الكامل للغاز الطبيعى يحدث فى مصنع عادة قريباً من منطقة إنتاج الغاز. الغاز الطبيعى المستخرج يتم نقله إلى وحدات التصنيع هذه خلال شبكة من خطوط مواسير التجميع ذات القطر الصغير، وكذلك ذات الضغط المنخفض. نظام التجميع المعقد يمكن أن يتكون من مواسير من آلاف الأميال، متصلين بمصنع التجهيز وبحوالى 100 بئر فى المنطقة.

بالإضافة إلى العمليات التى تتم عند رأس البئر، وعند المصانع المركزية، فإن بعض العمليات الصناعية النهائية تتم أحياناً عند مصانع الاستخلاص المنتشرة. تلك المصانع يكون موقعها على نظم خط المواسير الرئيسى.

رغم أن الغاز الطبيعى الذى يصل إلى مصانع الاستخلاص المنتشرة هذه هو أصلاً من نوع خط المواسير، فإنه فى حالات معينة مازال يوجد كميات صغيرة من سوائل الغاز الطبيعى، التى يتم استخلاصها عند المصانع المنتشرة.

أ- الفصل الحقلى (إزالة الزيت والمتكثفات):

السوائل التى تتدفق من آبار الزيت عادة تشمل الغاز، واحد أو أكثر من المجالات السائلة، وأحياناً كميات صغيرة من المجالات الصلبة.

المجال السائل للهيدروكابون عادة يكون مصاحباً له مياه مالحة أو مياه مكثفة. فصل هذه المجالات عند رأس البئر عادة يكون مطلوبا. التطويرات لعملية الفصل التقليدية تم عملها لزيادة استعادة المتكثفات وكذلك لإزالة الرطوبة من الغاز.

الثلاث مراحل لوحدات الفصل عند رأس البئر تشمل. المرحلة الأولى والتى تتضمن فصل الماء من الغاز والتى تتم بواحد من طريقتين وهما الأمتصاص أولاً الادمصاص. فى حالة الامتصاص يستخدم محلول الجليكول فى مسار تدفقات الغاز حيث يتم امتصاص الماء من الغاز بواسطة محلول الجليكول. يتم فصل الماء من محلول الجليكول بالتسخين حيث الماء يتبخر عند 100°م، الجليكول عند 204°م . هذا الاختلاف فى درجة حرارة الغليان يمكن من استعادة الجليكول وإعادة استخدامه.

إزالة الماء بالادمصاص. حيث يتم تمرير الغاز المطلوب تخفيفة وإزالة الرطوبة منه على وعاء ادمصاص مدمج محتوياً على خلايا منخولية من السيليكا جيل، الألومينا، حيث كلاً من الماء والهيدروكربونات العالية يتحدا بتفاعلات الادمصاص مع

مادة التجفيف. يتم إعادة الإصلاح والتجديد والتنشيط لمادة التجفيف من آن إلى آخر بتمرير الغاز الساخن، عادة عند ضغط منخفض، خلال الطبقة. عندئذ يتم إزالة الماء والهيدروكربونات العالية من مادة الادمصاص ويمكن فصلها من الغاز المجدد بالتبريد والتكثيف.

إذا كان المطلوب هو فقط إزالة الهيدروكربونات الأعلى، فإن المستخدم عادة هو الفحم المنشط (Active charcoal) كمادة ادمصاص. استخدام خلايا فصل جزئية (Molecular sives) يمكن من فصل الماء، الهيدروكربونات، مركبات الكبريت وثانى أكسيد الكربون. ولكن، إمكانيات مواد الادمصاص الصلبة تكون غير كافية لإزالة المكونات الموجودة بتركيزات كبيرة جداً وهذه العمليات تستخدم عادة للتنظيف النهائى للغاز.

2- فصل سوائل الغاز الطبيعى : (Separation of NGL's)

الغاز الطبيعى القادم من البئر يحتوى كثيراً من سوائل الغاز الطبيعى والتى عادة يتم إزالتها. فى معظم الحالات، تكون سوائل الغاز الطبيعى لها قيمة أعلا كمنتجات منفصلة، ولذلك يكون إزالتها من الغاز له عائد اقتصادى.

إزالة سوائل الغاز الطبيعى تحدث عادة فى وحدة تصنيع مركزية مستخدمة تقنيات تشبه لتلك المستخدمة فى إزالة الرطوبة من الغاز.

توجد خطوتان أساسيتان لمعالجة سوائل الغاز الطبيعى فى تدفقات الغاز الطبيعى. أولاً، يجب استخلاص السوائل من الغاز الطبيعى. ثانياً، سوائل الغاز الطبيعى هذه يتم فصلها إلى مكوناتها الأساسية.

توجد طريقتان أساسيتان لإزالة سوائل الغاز الطبيعى من الغاز الطبيعى. وهما الامتصاص، وعملية الموسع لدرجات الحرارة المنخفضة (Croygenic Expander).

طريقة الامتصاص (The Absorbtion method)

طريقة الامتصاص لاستخلاص سوائل الغاز الطبيعى تشبه إلى حد كبير عملية الامتصاص لإزالة الرطوبة والماء. الفرق هو أن مادة الامتصاص لسوائل الغاز الطبيعى (NGL's)، تكون مادة زيتية لها القدرة على امتصاص سوائل الغاز الطبيعى، كما فى حالة استخدام مادة الجليكول لامتصاص الماء. قبل أن يلتقط الزيت أى من سوائل الغاز الطبيعى فإنه يسمى زيت امتصاص فقير (Lean absorbtion oil).

مع مرور الغاز الطبيعى فى عكس الاتجاه فى برج الامتصاص، فإنه يلتصق مع زيت الامتصاص الذى يمتص نسبة كبيرة من سوائل الغاز الطبيعى. زيت الامتصاص

الغنى يصير عندئذ محتوياً على سوائل الغاز الطبيعى حيث يخرج من قاع البرج. وهو الآن خليط من زيت الامتصاص، البروبين، البيوتنات، البنتاشات والهيدروكاربونات الثقيلة الأخرى. يتم تغذية الزيت الغنى فى المنقى (Stripper) (منجز الزيت الفقير)، حيث يتم تسخين الخليط إلى درجة حرارة أعلا من درجة حرارة غليان سوائل الغاز الطبيعى، ولكنها أقل من تلك للزيت. هذه العملية تمكن من استعادة حوالى 75% من (Butanes)، 85-90% من (Pentanes)، والجزئيات الأثقل من تدفقات الغاز الطبيعى.

يمكن تطوير عملية الامتصاص السابقة لتحسين كفاءتها، أو بهدف استخلاص سوائل معينة من الغاز الطبيعى. فى طريقة الامتصاص بالزيت المبرد، حيث الزيت الفقير يتم تبريده بواسطة مبرد، عندئذ تزداد استعادة البروبين إلى 90%، وحوالى 40% من الأيثين يمكن استخلاصه من تدفقات الغاز الطبيعى. استخلاص سوائل الغاز الطبيعى الأثقل الأخرى يمكن أن يكون قريباً من 100% باستخدام هذه الطريقة.

طريقة التمدد بعد التبريد : The cryogenic expansion process

تستخدم كذلك طريقة التبريد لاستخلاص سوائل الغاز الطبيعى من الغاز الطبيعى، رغم أن طرق الامتصاص يمكن استخلاص معظم سوائل الغاز الطبيعى الثقيلة، إلا أن الهيدروكربونات الأخف مثل (Ethane) عادة يكون من الصعب استرجاعها من الغاز الطبيعى. فى حالات معينة يكون الأفضل من الناحية الاقتصادية ترك سوائل الغاز الطبيعى الخفيفة فى تدفقات الغاز الطبيعى. ولكن، إذا كان يفضل من وجهة النظر الاقتصادية استخلاص الإيثان والهيدروكربونات الأخف الأخرى، فإنه يلزم عندئذ استخدام طريقة التبريد (Cryogenic) للمعدلات العالية للاسترجاع. تتكون عمليات التبريد أساساً من خفض درجة الحرارة لسريان الغاز إلى حوالى 85°م.

يوجد عدد من الطرق المختلفة لتبريد الغاز إلى درجات الحرارة المطلوبة، ولكن أهم الطرق المؤثرة المعروفة هى طريقة التمدد التربينى (Turbo expander process) فى هذه العملية تستخدم مبردات خارجية لتبريد تدفقات الغاز الطبيعى. عندئذ، تستخدم تربين التمدد للتمدد السريع للغازات الباردة، التى تسبب الانخفاض الكبير فى درجات الحرارة. هذا الانخفاض السريع فى درجة الحرارة يعمل على تكثف الإيثان والهيدروكربونات الأخرى فى تدفقات الغاز، بينما يظل غاز الميثان كما هو فى الحالة الغازية. هذه الطريقة تمكن من استعادة حوالى من 90 إلى 95% من الإيثان. الموجود أصلاً فى تدفقات الغاز.

استخلاص سوائل الغاز الطبيعى من تدفقات الغاز يحقق إنتاج غاز طبيعى أكثر نظافة وأكثر نقاءً، وكذلك، هيدروكربونات ذات قيمة اقتصادية والتى هى سوائل الغاز الطبيعى نفسه.

تقطير سائل الغاز الطبيعى : (Natural gas liquid extraction)

بمجرد إزالة سوائل الغاز الطبيعى من تدفقات الغاز، فإنه يجب فصلها عن بعضها البعض ليمكن الاستفادة بها. العملية المستخدمة فى هذا تسمى التقطير أو التجزئ (Fractionation). عملية التقطير أو التجزئ هذه مبنية على أساس اختلاف درجة حرارة الغليان لمختلف الهيدروكربونات فى تدفقات الغاز الطبيعى. يحدث التقطير أساساً فى مراحل تتكون من غليان وطرد الهيدروكربونات واحداً بعد الآخر. اسم وحدة تقطير معينة يعطى فكرة عن الغرض منها، حيث أنها تسمى بالنسبة للهيدروكربونات الذى يتم غليانه. إجمالى العلمية يقسم إلى خطوات مع البدء بإزالة أخف سوائل الغاز الطبيعى. أجهزة التقطير أو التجزئه المعنية تستخدم طبقاً للتسلسل التالى:

- مزيل البروبين (Depropanizer) فى الخطوات التالية يتم فصل البروبين.
- مزيل البيروتين (Debutanizer) فى هذه الخطوة يتم غليان البيوتين، حيث يتحرك البنتين (Pentanes) والهيدروكربونات الأثقل فى مجرى سائل الغاز الطبيعى.

تفكك البيوتين: (Butane splitter or Deisobutanizer) فى هذه الخطوة يتم فصل البيوتينات العادة والأيزو (أى المماثل ISO).

3- إزالة الكبريت وثانى أكسيد الكربون :

بالإضافة إلى إزالة الماء والزيت وسائل الغاز الطبيعى، فإن واحداً من أهم عمليات تصنيع الغاز يشمل إزالة الغازات الحامضية (وهى الكبريت وثانى أكسيد الكربون). الغاز الطبيعى من بعض الآبار يحتوى على كميات كبيرة من كبرتيد الهيدروجين وثانى أكسيد الكربون. هذا الغاز يسبب الرائحة الكريهة التى يسببها المحتوى من الكبريت عادة يسمى الغاز الحامض (Sour gas). الغاز الحامض غير مرغوب فيه نظراً لشدة خطورة مركبات الكبريت الموجودة فيه، حتى أنه مميت فى حالة الاستنشاق. كما أن الغاز الحامض هذا يكون شديد العدوانية بالنسبة لتآكل وتلف المواد الهندسية.

يوجد الكبريت فى الغاز الطبيعى فى شكل كبريتيد الهيدروجين (H_2S) وعادة يعتبر الغاز حامضاً إذا زاد المحتوى من كبريتيد الهيدروجين عن 5.7 ملجرام/المتر المكعب

من الغاز الطبيعى. عملية إزالة كبريتيد الهيدروجين من الغاز الحامض عادة تسمى تحلية الغاز (Sweetening). العملية الأولية لتحلية الغاز الطبيعى الحامضى تختلف عن عمليات إزالة الماء بالجليكول وامتصاص سائل الغاز الطبيعى. هذه العملية تستخدم محاليل الأمين لإزالة كبريتيد الهيدروجين. وتسمى هذه العملية بعملية الأمين (Amine process)، وقد تسمى (Girdler process) لعمليات تحلية الغاز. يتم دفع الغاز الحامض خلال برج الذى خلاله يتدفق محلول الأمين فى الاتجاه المعاكس. هذا المحلول له شراهة نحو الكبريت، حيث يمتصه، ويحدث تفاعل كيميائى، ولذلك فإن هذا هو الفرق بين هذه العملية وإزالة الرطوبة من الغاز الطبيعى، هنا يحدث الامتصاص مع التفاعل الكيميائى. ويوجد نوعان أساسيان من محاليل الأمينات المستخدمة وهما (MEA) (Monoethanolamine), (DEA) (Diethanol amine). أى من هذين المركبين فى الحالة السائلة يمتص مركبات الكبريت وثانى أكسيد الكربون من الغاز الطبيعى عند مروره خلالها. الغاز الخارج يكون خالياً من مركبات الكبريت وبذا يفقد حالة الغاز الحامضية. كما فى حالة عملية استخلاص سائل الغاز الطبيعى وإزالة الماء بالجليكول، فإن محلول الأمين المستخدم يمكن أن يعاد استخدامه (أى بإزالة الكبريت الممتص)، بما يمكن من معالجة غازات حامضية أخرى.

أنه على الرغم من أن عملية تحلية الغاز الحامض تشمل عملية امتصاص الأمين، فإنه من الممكن كذلك استخدام مواد تجفيف صلبة مثل (Iron sponges) الحديد الأسفنجى لإزالة الكبريت وثانى أكسيد الكربون.

الاستخدام فى الصناعة:

الغاز الطبيعى له العديد من الاستخدامات، حيث يوفر المكونات الأساسية للعديد من المنتجات مثل البلاستك، الأسمدة، موانع التجمد (Anti-Freeze)، والمنسوجات. فى الواقع فإن الصناعة هى أكبر مستخدم للغاز الطبيعى. الغاز الطبيعى هو ثانى مصدر للطاقة المستخدم فى الصناعة حيث يلى الكهرباء. الإضاءة هى الاستخدام الرئيسى للطاقة فى قطاع الصناعة، والتى تحتاج إلى كم كبير من الكهرباء فى هذا القطاع.

الاستخدامات الصناعية للغاز الطبيعى كثيرة ومتعددة، فهى تشمل نفس الاستخدامات المنزلية والصناعية كالتدفئة والتبريد والطهى. كذلك فإن الغاز الطبيعى يستخدم فى معالجة المخلفات والحرق، المعالجة للمعادن وخاصة للحديد والصلب، التجفيف وإزالة الرطوبة، صهر الزجاج، وتصنيع الطعام، كوقود لغلايات إنتاج البخار فى الصناعة. كذلك فإن الغاز الطبيعى يستخدم كمادة خام لتصنيع العديد من المنتجات

الكيماوية. الغازات مثل البيوتين، الإيثين، يمكن استخلاصها من الغاز الطبيعي لاستخدامها كمادة خام لتصنيع الأسمدة والمنتجات الدوائية.

الغاز الطبيعي هو من دعائم تصنيع الميثانول، والذى له استخدامات صناعية كثيرة. يتم تحويل الغاز الطبيعي إلى ما يعرف بالغاز المخلق والذى هو خليط من الهيدروجين وأكاسيد الكربون المتكونة خلال عملية تعرف بإعادة الصياغة بالبخار (Steam reforming). فى هذه العملية يتم تعريض الغاز الطبيعي لعامل وسيط حفاز الذى يسبب الأكسدة للغاز الطبيعي عند التصاقه ببخار الماء. هذا الغاز المخلق بمجرد تكوينه، يمكن أن يستخدم فى إنتاج الميثانول (C_2H_5OH) وهو الكحول الميثيلى (Methyl alcohol)، والذى بالتالى يستخدم لإنتاج كيماويات مثل الفومالدهايد، حامض الخليك (Acetic acid) و (Methy, tertiary butyl ether) المستخدم كمادة مضافة ليصبح حرق الجازولين أكثر نظافة. كذلك يستخدم الميثانول كمصدر وقود فى خلايا الوقود.

تكنولوجيات مؤشر الندى : (Dew pointing technologies)

التكثيف التراجعي أو العكسي عرف منذ فترة طويلة أنه يحدث عند حالات الخزان، وكذلك يحدث عند حالات التصنيع وذلك طبقاً لدراسات سلوك البخار – السائل. هذه الظاهرة أظهرت أنه فى حالة انخفاض الضغط، يتكون السائل. كلما كان الهيدروكربون زائداً فى الثقل (Heavier)، كلما زادت درجة حرارة نقطة الندى مع انخفاض الضغط. منحنى الــ (Cricondentherm) لنقطة الندى يتحدد أساساً بطبيعة المكون الأثقل فى الغاز بخلاف الكمية الكلية للمكون الثقيل فى التغذية بالغاز. عند نقل الغاز فى خطوط المواسير، يجب مراعاة السيطرة على تكوين السوائل من الهيدروكربونات فى نظم خطوط المواسير. تكثف السائل هو مشكلة فى القياس، خفض الضغط والتشغيل الآمن. كذلك فإن تكثف السائل يمكن أن يكون مشكلة كبيرة نحو تدفق مجالين وضخ السائل. لمنع تكون السوائل فى نظام يكون من الضرورى التحكم فى نقطة ندى الهيدروكربون لتكون تحت ظروف تشغيل خط المواسير. نظراً لأن ظروف تشغيل خط المواسير عادة يتم تحديدها عادة بالتصميم والاعتبارات البيئية فإن تدفق المجال الواحد يمكن تأكيده فقط بإزالة الهيدروكربونات الثقيلة من الغاز.

الفصل عند درجات الحرارة المنخفضة (Low temperature separation)

هذه الطريقة يمكن استخدامها لخفض نقطة الندى للهيدروكاربون فى حالة توفر الضغط الكافى، فإن الإزالة يمكن تنفيذها بواسطة التبريد بالتمدد (Expansion refrigeration) فى وحدة الفصل عند درجات الحرارة المنخفضة

(LTSU). نظام التبريد بالتمدد يستخدم تأثير (Joule – thornson Effect) لخفض درجة حرارة الغاز عند التمدد. هذا الانخفاض فى درجة الحرارة ينتج عنه ليس فقط تكثف سائل الهيدروكربون ولكن تكثف الماء كذلك، حيث يزال الماء فى شكل الهيدريت (Hydrates) فى هذه العملية، إذابته وإزالته. لذلك، فإن العملية يمكن أن تحقق نقطة ندى لكل من الماء والهيدروكربون فى وحدة واحدة. قد يدفع الغاز عالى الضغط أولاً خلال سخان. هذا السخان، عادة يكون غير مطلوب طبقاً لحالات الغاز. عندئذ يدخل الغاز مواسير (Coil) المبادل الحرارى فى قاع وحدة الفصل (Separator) حيث يحدث تبريد للغاز بالتبادل مع السائل المكثف والهيدريت. أي ماء أو مكثفات منتجة عند هذه النقطة يتم إزالته فى وحدة الفصل عالية الضغط. الغاز من وحدة الفصل يتم عندئذ مبادلته الحرارية مع مخرج الغاز المنتج لزيادة التبريد.

درجة الحرارة يجب التحكم فيها عند هذه النقطة لمنع تكون الهيدريت فى المبادل. الغاز من هذه النقطة يمر خلال محبس خفض الضغط حيث يحدث تمدد جول – ثومسون (Joule-thomson expansion). سائل الهيدروكربون والهيدريت (Hydrates) الناتج من هذا التمدد يسقط نحو قاع جهاز الفصل ذو درجة الحرارة المنخفضة. يتم صهر الهيدريت وتتم إزالة كلاً من الماء والمكثف (Condensate) بواسطة التحكم فى المنسوب. الغاز الذى يترك وحدة الفصل له نقطة ندى مساوية لدرجة حرارة وضغط وحدة الفصل. نقط الندى لكل من الهيدروكربون والماء التى تم الحصول عليها بهذه العملية تتحدد بفرق الضغط المتاح وكذلك مكونات غاز التغذية. نظام الفصل عند درجة الحرارة المنخفضة (LTS) يمكن استخدامه فقط حيث يتوفر الضغط الكافى لأداء العمل المطلوب والفصل. وهذه عملية جيدة فى حالة إمكانية الإزالة الكافية للسائل عند ظروف التشغيل المتاحة. تطوير إضافى لهذه العملية هو بإضافة الجليكول بالحقن للغاز ذو الضغط المرتفع لتمكين الحصول على نقاط ندى منخفضة للماء عندما يكون الضغط المتاح محدوداً. استخدام الجليكول يوفر الحاجة لتسخين المجال السائل للفصل عند درجات الحرارة المنخفضة ويساعد فى ضمان أنه سوف لا يحدث انسداداً للعملية بفعل تكون الهيدريت (Hydrates).

التبريد (Refrigeration)

عادة الضغط الزائد لا يكون متاحاً لتشغيل نظام الفصل عند الدرجات المنخفضة. البديل لنظام التبريد بالتمدد هو باستخدام نظام التبريد الميكانيكى لإزالة المكونات من الهيدروكربون الثقيل وخفض نقطة الندى للغاز. هذه العملية هى أساسا نفسها كتلك المستخدمة فى استعادة سائل الغاز الطبيعى بالتقطير البسيط بالتبريد

(Straight refregiration). ضغط الغاز يظل عموماً خلال العملية بما يسمح بهبوط ضغط المعدة. يتم التبادل الحرارى للغاز ثم تبريده بواسطة (Refregiration chiller) إلى درجة حرارة معينة. يتم فصل السائل فى جهاز الفصل البارد. يتم ضبط درجة حرارة جهاز الفصل لتوفير مجال نقطة الندى المطلوب لمبيعات عمليات الغاز. مواصفات درجة الحرارة هذه يجب أن تأخذ فى الاعتبار الغاز الذى يعاد إتحاده (Recombined) من خطوة تثبيت الغاز وكذلك التغيرات فى ضغط التغذية للغاز. يجب الاحتياط فى هذه العملية لمنع الهيدريت. يمكن تنفيذ ذلك إما بتجفيف الداخل إلى الوحدة أو بتقوية عملية التجفيف بواسطة وحدة تبريد. استخدام الحقن بالجليكول هو عادة الأكثر تكلفة ضمن وسائل التحكم فى نقاط الندى. السلبية الوحيدة هى أن التبريد يجب أن يعمل لتنفيذ إزالة الرطوبة. إذا كانت الرغبة هى تشغيل إزالة الرطوبة عند توقيتات بدون تبريد، عندئذ فإنه تستخدم وحدات منفصلة.

د- التثبيت : (Stabilization)

أحد المشاكل نحو استخدام وحدات التحكم فى نقطة الندى لكل من التمدد والفصل عند درجة الحرارة المنخفضة ونظم التبريد الميكانيكى هى التخلص من السوائل المزالة. السوائل يجب أن يتم إزالتها بالبثق (Flashing) إلى الضغط المنخفض أو باستخدام عامود التثبيت. عند بثق المتكثفات إلى ضغط منخفض، فإنه تنطلق الهيدروكربونات الخفيفة والتى يمكن التخلص منها فى نظام الوقود الغازى. عامود التثبيت يمكن أن ينتج منتج بتوعية أعلا وتحكم أفضل. مثبت المتكثفات عادة عبارة عن عامود التغذية من أعلا الذى يعمل عند ضغط منخفض من الفاصل البارد (Cold separator) وله إعادة غليان (Reboiler) لإنتاج منتج ذو ضغط بخار موصف. البخار الصاعد إما أن يرسل إلى الوقود أو إعادة ضغط وإضافته على مبيعات الغاز. العامود يحتوى على إما صوانى أو حشو لتوفير انتقال الكتلة الضرورى لتثبيت التغذية بالسائل. بعد التثبيت يتم تبريد المنتج وإرساله إلى الحفظ.

التقطير البسيط بالتبريد : (Straight refrigeration)

عملية التقطير البسيط بالتبريد هى عملية مرنة عند استخدامها فى استعادة سائل الغاز الطبيعى. كما تم توضيحه فى الفصل السابق، فإن العملية يمكن أن تستخدم ببساطة لاحكام نقطة الندى عند الحاجة إلى استعادة متوسطة للسائل. وكذلك فإن هذه العملية يمكن أن تستخدم لاستعادة البروبين (Propane)، وفى حالة الغازات الغنية، الاستعادة للكميات مقبولة من الإيثين. مستوى الاستعادة يعتبر دلالة قوية لضغط

التغذية بالغاز، مكونات الغاز، ومستوى درجة الحرارة على وحدات التبريد. عموماً، الكفاءة العالية للاستعادة يمكن تحقيقها بالغاز الغنى الذى يتم التغذية به. تستخدم عملية التقطير البسيطة بالتبريد عادة مع نظام حقن الجليكول. هذا النمط يكون محدداً طبقاً للزوجة الجليكول عند درجة حرارة العمل عند درجات الحرارة المنخفضة. كذلك، التبريد يتم توفيره بتبريد البروبين والذى يتحدد عند –44° فهرنهيت عند الضغط الجوى، وبذا فإن درجة حرارة العمل هى عند – 40° فهرنهيت. بهدف النزول بدرجة حرارة التصنيع، فإنه يجب اعتبار نظام التجفيف للتدفقات القادمة وبديل التبريد. كما فى حالة استعادة البروبين، لمستوى معين من درجة الحرارة، يمكن الحصول على كفاءة استخلاص أعلا مع الغاز الغنى (Richer gas). ولكن استعادة الأيثين ما يزيد عن 30% يمكن تخفيفها مع الغاز الفقير (Lean oil).

امتصاص الزيت الفقير : (Lean oil absorbtion)

الامتصاص هو عملية طبيعية حيث بخار جزئ المكونات من الهيدركربون الأخف تتحول إلى المحلول مع سائل الهيدروكربون الأثقل (مثل Decane, Nonane والأثقل) وتنفصل عن مسار الغاز. العملية يمكن أن تعمل عند درجات الحرارة العادية إذا كان المرغوب فقط هو سوائل الغاز الطبيعى الأثقل. نظام التبريد يساعد على استعادة منتجات الهيدروكربون الأخف مثل (Ethane) , (Propane). سائل الامتصاص (الزيت الفقير) عادة يكون خليطاً من المركبات من البارافينات (Parrafinic) ذات وزن جزيئى ما بين 100 إلى 200. عمليات امتصاص الزيت الفقير له ميزه أن جهاز المص (Absorber) يمكن أن يعمل عند ضغط تغذية للغاز مع أدنى فقد فى الضغط فى تدفقات الغاز التى تخرج من العملية. المصانع سواء بالتبريد أو عند درجة الحرارة العادية تصنع من الصلب الكربونى. هذا النوع من العمليات استخدم منذ أواخر القرن العشرين ومازال يستخدم حتى الآن. ولكن، معظم مصانع الزيت الفقير قد توقفت أو تم استبدالها بواسطة الأحدث من نظم التقطير بالتبريد أو التمدد التربينى. عملية الزيت الفقير تحتاج إلى معدات تصنيع ضخمة مع متطلبات زائدة من الطاقة. وحدات امتصاص الزيت الخفيف مازالت تستخدم فى كثير من عمليات التكرير.

الزيت الفقير المبرد : (Refrigerated Lean oil)

الشكل الحقيقى للمعدة يتغير طبقاً لمختلف غاز التغذية واستعادة المنتج. الغاز الخام يدخل مدخل جهاز الفصل من أعلا حيث يتم فصل سوائل الدخول. عندئذ يدخل الغاز سلسلة من المبادلات الحرارية حيث غاز العملية البارد والمبرد يقلل من درجة حرارة

غاز التغذية. هذا الانخفاض فى درجة الحرارة ينتج عنه تكثف الهيدروكربونات الأثقل فى مدخل الغاز. يتم عندئذ تغذية الغاز إلى قاع وحدة المص حيث يتدفق إلى أعلا على عكس اتجاه تدفق الزيت الفقير الذى يتم إدخاله عند قاع العامود. كذلك فإن الزيت الفقير قد تم تبريده للمساعدة فى امتصاص سائل الغاز الطبيعى. هذا العامود له صوانى أو مواد حشو الذى يزيد من الالتصاق بين الغاز والزيت الفقير.

الزيت الفقير يمتص طبيعياً الهيدروكربونات الأثقل من الغاز. المكونات الأخف تظل فى الغاز تاركة أعلا العامود الماص. الزيت الغنى يتدفق إلى وحدة الزيت الغنى بالتخلص من غاز الميثان (Rich oil demethanizer) (ROD) حيث تستخدم الحرارة لتدفق الزيت الغنى لدفع الهيدروكربونات الأخف إلى الخارج التى تم امتصاصها. بعض من الزيت الفقير البارد يتم تغذيته كذلك إلى أعلا وحدة الزيت الغنى بالتخلص من غاز الميثان (ROD) لمنع الفقد فى سوائل الغاز الطبيعى المرغوبة من الزيت الغنى. الزيت الغنى من وحدة التخلص من غاز الميثان. يتم عندئذ إدخاله إلى برج التقطير أو الغلاية.

تعمل الغلاية عند ضغط منخفض وتنطلق سوائل الغاز الطبيعى من الزيت الغنى بالاتحاد ما بين خفض الضغط وإضافة الحرارة فى الغلاية. عمل الغلاية له حساسية بالنسبة لعمل كل المصنع نظراً لأن تلك ليست فقط النقطة حيث ينتج المنتج المطلوب، ولكن نوعية الزيت الفقير من قاع العامود يعتبر هام فى امتصاص سوائل الغاز الطبيعى فى وحدة الامتصاص. التبريد المطلوب لكل من الزيت والغاز ومدخول الحرارة إلى سحب الميثان من الزيت الغنى (ROD) والغلاية هما معايير المفتاح الذى يجب إحكامه لعمل وحدة تصنيع الزيت الفقير بكفاءة.

عملية استخلاص الإيثان : (Ethane extraction process)

يستخدم كلاً من التحكم فى نقطة الندى ونظم التبريد الميكانيكى فى التطبيقات حيث يكون المطلوب الاستعادة المتوسطة والعالية للبروبين. بهدف الحصول على أعلى استعادة للبروبين والاستعادة للإيثان، يكون المطلوب درجة حرارة منخفضة. عموماً، عملية تصنيع الغاز الطبيعى تعتبر عمليات التبريد أنها تتم عند أقل من −50° فهرنهيت، للتغذية بالغاز كمثال. بهدف الحصول على درجات الحرارة هذه، فإنه يستخدم كلاً من ضغط التمدد والتبريد (Pressure expansion). توجد ثلاث طرق عامة التى يمكن استخدامها للحصول على الحالات الضرورية لتحقيق معدلات استعادة عالية للإيثان هى:

1. تمدد J-T (T- T- Expansion)
2. وحدة التمدد التربينية Turbo Expander.
3. التبريد الميكانيكى (Mechanical refrigeration)

كل من تلك العمليات استخدم بنجاح، مع أن التمدد التربينى هى العملية الشائعة لاستعادة الإيثان. أحد المعايير الأساسية لاستعادة الميثان والمنتجات الأثقل هى تأثير الاستخلاص على المحتوى من الوحدات الحرارية (BTU) للغاز المتبقى. نوعية المكونات فى الغاز (Feed gas) له تأثير على مستوى استعادة الإيثان والتى يمكن أن تكون مستهدفة فى المصنع. استعادة البروبين يمكن أن تتغير قليلاً طبقاً للاختبار الصحيح لشكل العملية.

تمدد J-T : J-T Expansion

استخدام تأثير جول ثومسون (J-T Joule Thomson) لاستعادة السوائل هو بديل جيد فى كثير من التطبيقات. المفهوم العام هو تبريد الغاز بتمدد الغاز خلال محبس J-T باستخدام التبادل الحرارى المناسب وفرض ضغط كبير خلال محبس J-T، فإنه يمكن الحصول على درجة حرارة البرودة بما ينتج عنه كفاءة استخلاص عالية. الفرق الرئيسى بين تصميم J-T وأجهزة التمدد التربينية (Turbo expanders) هى أن تمدد الغاز يكون ثابت الحرارة أى بدون فقد أو اكتساب حرارة (Adiabatic) خلال المحبس. فى وحدة التمدد التربينية يتبع التمدد قريباً من ممر تساوى القصور الحرارى (Isentropic path). لذلك، فإن تصميم J-T يميل إلى أن يكون أقل كفاءة لكل وحدة طاقة استخدمت عن التمدد التربينى. عملية J-T لا تقدم بعض المميزات على التمدد التربينى وعمليات التبريد فى الحالات الآتية:

1- معدلات الغاز البطيئة واستعادة متوسط الإيثان.

2- يمكن تصميم العملية بدون معدة دوارة.

3- مجال متسع للتدفقات.

4- سهولة التصميم والتشغيل.

J-T المبرد : Refregirated J-T

فى بعض الحالات تكون التغذية بالغاز ليست عند الضغط الكافى أو أن الغاز يكون غنياً بالهيدروكربونات القابلة للسيولة. عندئذ يمكن إضافة التبريد الميكانيكى إلى عملية J-T لزيادة كفاءة الاستعادة. الغاز فى هذا التصميم يتم تمدده قبل جهاز الفصل البارد

(Cold separator). مكان محبس J-T يعتمد على ضغط الغاز ومكوناته. ميزة التبريد هى أنه يمكن استخدام ضغط تغذية منخفض، أو البديل، يمكن تشغيل وحدة إزالة الميثان (Demethanizer) عند ضغط أعلا وبذا خفض ضغط المتبقى. عملية J-T، سواء كانت بالتبريد أو بدون تبريد، توفر عملية بسيطة، مرنة للاستعادة المتوسطة للإيثان. وهى تستخدم عادة فى حالة التدفقات الصغيرة للغاز حيث عدم الكفاءة يمكن قبولها لخفض تكاليف التشغيل والتكاليف الرأسمالية.

عمليات التمدد التربيعى (Turbo Expander processing)

العملية السائدة لاستعادة الإيثان هى عملية وحدة التمدد التربيعى (Turbo Expander). هذه العملية تستخدم ضغط غاز التغذية لإنتاج التبريد المطلوب بالتمدد عبر التربين. وحدة التمدد التربينية تستعيد الشغل المفيد من تمدد هذا الغاز. التقليدى هو وجود اتصال بين وحدة التمدد (Expander) وضاغط طرد مركزى (Centrifugal compress) لإعادة ضغط الغاز المتبقى من العملية. نظراً لأن التمدد قريباً من تساوى القصور الحرارى (isentropic)، فإن تربين التمدد يخفض درجة حرارة الغاز إلى حد كبير أكثر من التمدد عبر محبس J-T. العملية كما يتخيل أصلاً تستخدم تغذية علوية (Top feed)، إزالة الميثان بدون ارتجاع (Non Refluxed Demethanizer). نظراً للحاجة لزيادة مستويات الاستعادة فإنه تم تطوير تصميمات بديلة. التركيز فى هذا التصميم هو نحو إنتاج ارتجاع (Reflux) لوحدة إزالة الميثان للحصول على درجات حرارة أكثر انخفاضاً واستعادة أعلا للإيثان. عملية التمدد التربينى استعملت فى مجالات واسعة لظروف العملية، بالإضافة إلى مشروعات استعادة الإيثان، فإنها تستخدم عادة كعملية للاستعادة العالية للبروبين. العملية يمكن تصميمها للتحويل من استعادة الإيثان إلى عملية رفض الإيثان (أى عدم استعادته) مع أدنى تغيرات تشغيل.

العملية التقليدية : (Convential process)

يتم أولاً تبريد الغاز الجاف مقابل الغاز المتبقى واستخدامه فى التسخين الجانبى لوحدة إزالة الميثان (Methanizer).بالإضافة مع التغذية بالغاز الغنى، فإنه عادة يكون المطلوب التبريد الميكانيكى لزيادة التبريد للغاز. الغاز البارد يتم إرساله إلى وحدة الفصل على البارد (Cold separator) حيث يتم فصل السائل المكثف، وترزيزه (Flashed) وتغذيته إلى الجزء الأوسط من وحدة إزالة الميثان (Demethanizer). البخار يتدفق خلال وحدة التمدد التربينية ويغذى أعلا العامود (Top column). محبس J-T يتم إقامته بالتوازى مع وحدة التمدد. هذا المحبس يمكن استخدامه لتداول تدفقات

الغاز الزائدة أعلا من تصميم وحدة التمدد أو يمكن استخدامه لكل التدفق في حالة خروج وحدة التمدد (Expander) من الخدمة. في هذا الشكل يكون استعادة الإيثان في حدود 80% أو أقل. كذلك، العمل عند درجة حرارة منخفضة لتعظيم الاستعادة. عادة ظروف الضغط العالي ودرجة الحرارة المنخفضة تكون قريباً من النقطة الحرجة للغاز بما يجعل العملية غير مستقرة. مشكلة أخرى مع هذا التصميم هي وجود CO_2 والذي يمكن أن يتجمد عند درجات حرارة التشغيل المتاحة في العملية. نقط التصميم الحرجة هي مخرج وحدة التمدد (Expander) والمراحل العليا القليلة لوحدة إزالة الميثان.

عملية التبريد المختلط : (Mixed refrigerant process)

استخدام عملية التبريد المختلط هي بديل جيد لعملية التمدد التربيني. استخدمت هذه العمليات على نطاق واسع لتصنيع الغاز الطبيعي المسال ولدرجة أقل في استعادة سوائل الغاز الطبيعي. أحد الخواص للعملية هي أن درجة الحرارة المنخفضة يمكن تحقيقها مع الخفض الكبير في ضغط الغاز الداخل. التبريد يمكن عمله كلية. بالتبريد الميكانيكي أو بخليط من التبريد والتمدد. إذا كان ضغط الدخول يتوقع بوحدة التمدد التربينية، عندئذ فإن البديل الاقتصادي يكون عملية التبريد المختلط. في هذه الحالة، يتم تبريد غاز التغذية إلى درجة حرارة برودة جهاز الفصل حيث يرسل السائل إلى وحدة إزالة الميثان كما في حالة عملية وحدة التمدد. الأبخرة العلوية يتم تقسيمها والغالبية ترسل خلال وحدة التمدد إلى الجزء العلوي لوحدة إزالة الميثان. جزء من الغاز يتم تبريده بعد ذلك في المبادل الحراري الرئيسي وإرسالها إلى أعلا وحدة إزالة الميثان أو المسترجع (Reflux). البديل هو أن وحدة التمدد التربيني يمكن عدم استخدامها (إبعادها) وإجمالي التدفق يتم تبريده في المبادل الرئيسي وتغذيته إلى وحدة إزالة الميثان. الغاز المتبقي يتم تبادله مع التغذية في المبادل الحراري الرئيسي. يتم توفير التبريد بواسطة نظام تبريد مختلط واحد مصمم لتوفير حالات درجة الحرارة المنخفضة الضرورية. المبرد يكون أساسا، خليط من الميثان، الإيثان، البروبين مع بعض من المكونات الأثقل طبقاً لظروف التصميم. الاعتبار الحساس للتصميم هو استمرار مكونات المبرد أثناء عمل الوحدة.

نقل الغاز الطبيعي : (Transportation of Natural Gas)

أ- خطوط المواسير والغاز الطبيعي المسال:

النقل هو من الاعتبارات الهامة في تداول الغاز، ذلك لأن الاحتياطات هي عادة بعيدة عن الأسواق الرئيسية. معظم الغاز يتم نقله بواسطة خطوط المواسير وتوجد شبكة مطورة في الاتحاد السوفيتي السابق، أوربا، أمريكا الشمالية.

ولكن فى الحالة الغازية يكون الغاز الطبيعى ضخم – خطوط مواسير ذات الضغط العالى يمكن أن تنقل حوالى خمس كمية الطاقة فى اليوم، والتى يمكن أن تنقل فى خط مواسير الزيت، ولكن تسير بسرعة أعلا. عند تبريد الغاز إلى – 160 ْم، فإنه يصبح سائلاً وأكثر اندماجاً، حيث يشغل 1 : 600 من الحجم الأصلى للغاز. لذلك فإنه عند النقل إلى مسافات بعيدة يكون نقل الغاز فى الحالة السائلة ذو جدوى اقتصادية. وهى عادة الوسيلة الوحيدة لنقل الغاز عبر البحار والمحيطات.

الحاجة إلى نقل الغاز لمسافات طويلة عبر البحار والمحيطات أدى إلى تطوير تجارة الغاز الطبيعى المسال. كانت أول شحنة بحرية على أساس التجربة فى أول الستينات من القرن الماضى ما بين الولايات المتحدة والمملكة المتحدة، ولكن فى عام 1964 كان أول مشروع تجارى لنقل الغاز من الجزائر إلى المملكة المتحدة. منذ ذلك الحين، أصبحت تجارة الغاز الطبيعى المسال تنمو بانتظام وكونت نسبة زائدة من التجارة العالمية.

الجدول الآتى هو نتيجة منطقية لتجارة الغاز الطبيعى المسال فى مقابل نقل الغاز فى خطوط المواسير خلال الـ 30 عاماً الماضية. تجارة الغاز الطبيعى المسال وفرت مرونة أكثر وخفض الاعتماد على عناصر ثلاثة للمستوردين (4/ب)

العام	1970	1975	1980	1985	1990	2000	2001
الغاز الطبيعى المسال	2.79	13.05	31.34	50.88	72.14	137.20	143
خط المواسير	42.93	112.32	169.64	177.97	235.29	519.50	536.7

الوحدة 10^9 متر مكعب

من وجهة النظر الاقتصادية المساحة هى العامل الرئيسى الذى يحدد طريقة نقل الغاز الطبيعى سواء باستخدام خطوط المواسير أو باستخدام الغاز الطبيعى المسال. من الواضح أن الطرق السهلة حيث نقطة الانكسار التى بعدها يتم استخدام الغاز الطبيعى المسال هى حوالى 8000 كيلو متر، أو فى حالة الطرق الصعبة تكون 2600 كيلو متر. لذلك فإنه يمكن استنتاج أن نقل الغاز الطبيعى المسال ليس فقط ينمو ويزداد ولكن يأخذ أهمية زائدة، بالنسبة للنقل البحرى فإنه يوفر للدول ميزة استراتيجية نحو الاعتماد على خطوط المواسير التى تقام على مختلف الأراضى لمختلف الدول (كمثال خط مواسير الغاز الطبيعى من روسيا الاتحادية إلى البرتغال، حيث يمر خلال مالا يقل عن 5 أو 6 دول).

تقنيات أخرى لتحويل الغاز : منافس للغاز الطبيعى المسال

1- تجهيزات تحويل الغاز إلى سائل :

تحويل الغاز سواء الطبيعي أو المخلق، إلى منتجات سوائل البترول كانت منذ عام 1920، عندما تم اكتشاف طريقة فيشر تروبش. ولكن، مثل هذا الوقود المخلق كان متقطع تاريخياً. ولكن فى السنين القريبة، حدث خفض فى تكاليف تحويل الغاز إلى الحد حيث أصبح الإنتاج الصناعى مجدى. تجهيزات تحويل الغاز إلى سائل وفرت الفرصة لتوفير كلاً من الاحتياجات الحجمية والنوعية لوقود سائل عالى النقاء فى الخط مع نمو الطلب على وقود الديزل في العالم المتقدم. بتحويل الغاز الطبيعى إلى وقود سائل مخلق، فإن وقود الديزل يمكن أن يخترق الأسواق العالمية لنقل الوقود بسرعة ويوفر نسبة كبيرة من إمدادات الديزل خلال العقد القادم. كذلك فإن تجهيزات تحويل الغاز إلى سائل يمكن أن تنتج وقود الطائرات (Jet A-1 Kerosene) وكذلك البنزين.

2- الميثان Methanol

تكنولوجيا تحويل الغاز الطبيعى إلى الميثانول عرفت منذ فترة طويلة، ولكن قليلاً من المخططين يعتبر هذا البديل تجارياً للغاز المتوحد (ليس له بديل). البديل لتحويل الغاز الطبيعى هو تحويل الميثانول إلى الأولفينات (Methanol – to Olefins) (MTO) والذى ينتج مواداً كيماوية وسيطة مثل الإيثيلين (Ethylene)، البروبيلين. التقنيات موجودة قبل ذلك، ولكن لا يوجد مصنع للإنتاج التجارى. العملية لها ميزة خفض تكاليف التشغيل مقارنة بالتكسير التقليدى للأولفينات من أجل الإيثلين ولكن التكاليف الرأسمالية مرتفعة، بما لا يشجع الاستخدام التجارى لهذه التقنية فى القريب.

3- دايميثيل أيثر:

(Dimethyl Ether (DME) Or Dimethoxy methane (DMM)

بينما طريقة فيشر – تروبش تنتج خام مخلق (Synthetic crude) والذى عندئذ يتم تكريره إلى منتجات بترول مخلقة، عمليات المزج أو التشبع بالأكسجين (Oxygenate processes)، باستخدام الغاز الطبيعى كمادة خام، إنتاج الميثانون (DMM) (DME) ., (DME) عادة ينتج على خطوتين – أولاً يتم تحويل الغاز إلى الميثانول ثم تحويل الميثانول إلى (DME). DMM/DME يمكن خلطه إلى الديزل لإنتاج نوعية أفضل، ووقود نقل نظيف. فى توليد الطاقة يكون DME نظيفاً مثل إعادة تحويل الغاز الطبيعى المسال إلى الحالة الغازية وعلى الأساس الحجمى له قيمة حرارية أعلا (Higher calorific value).

هذه الأشكال المسالة للغاز الطبيعى لها سلبيتان كبيرتان. أولاً DMM/DME يتوقع أن يكون ذو تكلفة رأسمالية عالية. السلبية الثانية وربما الأكثر صعوبة للتحويل، هى أن إنتاج DME/DMM يتضمن فقد كبير فى الطاقة فى جزئي التحويل، من الغاز إلى المثانول والميثانول إلى DMM/DME، مع حتى 20% من فقد الغاز فى عملية التصنيع تلك.

الغاز الرطب : (Gas Hydrates)

الغاز الرطب ينتج من الحجز الطبيعى للغاز الطبيعى فى بناء يشبه الثلج، مع خفض أحجام الغاز بحوالى 150 ضعف (مقارنة لأكثر من 600 ضعف للغاز الطبيعى المسال). إذا كان نظام النقل يمكنه تحريك هذا الغاز بينما يظل فى شكل الثلج (ICE). فإنه يمكن أن يستخدم فى الأسواق الصغيرة وينقل لمسافات صغيرة. كذلك، رواسب الغاز المائى (الرطب) الكبيرة معروف أنها توجد فى المناطق البحرية فى كل العالم وسوف تمثل مصدراً مستقبلياً لاحتياطيات الغاز الغير تقليدية.

فهرس

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع
٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة
☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩
www.sbh-egypt.com
e-mail : sbh@link.net
Scientific Book House

هذا الكتاب

كيمياء الوقود الحفرى (الفحم - البترول - الغاز) هى من الموضوعات ذات الأهمية الكبيرة للمهندسين والدارسين فى مجالات الهندسة الكيميائية والميكانيكية والميتاليرجية.

وقد تم ترجمة هذا الكتاب وتنقيحه لإثراء المكتبة العربية بالإصدارت ذات الأهمية الكبيرة للتخصصات الهندسية فى مجال الدراسة والتصميم والتنفيذ.

والله الموفق





جمال خليفة







دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين- القاهرة

☎ ٢٧٩٥٤٢٢٩

www.sbhegypt.org

e-mail:sbh@link.net